



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Desenvolvimento de compósitos nanoestruturados do sistema cobre-carbono para aplicações aeronáuticas

Isabel Alexandra Rodrigues Bernardo Graça

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Física

Orientadora: Professora Doutora Mafalda Guedes, Instituto Politécnico de Setúbal/CeFEMA

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Catarino – FCT-UNL, DF

Arguente: Professor Doutor Alexandre Velhinho – FCT-UNL, DCM

Vogal: Professora Doutora Mafalda Guedes – IPS-EST/CEFEMA

Maio de 2020



Desenvolvimento de compósitos nanoestruturados do sistema cobre-carbono para aplicações aeronáuticas

Isabel Alexandra Rodrigues Bernardo Graça

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Física

Orientadora: Professora Doutora Mafalda Guedes, Instituto Politécnico de Setúbal/CeFEMA

Júri:

Presidente: Professora Doutora Isabel Catarino

Arguente: Professor Doutor Alexandre Velhinho

Vogal: Professora Doutora Mafalda Guedes

Maio de 2020

Desenvolvimento de compósitos nanoestruturados do sistema cobre-carbono para aplicações aeronáuticas

Copyright © 2020. Todos os direitos reservados. Isabel Alexandra Rodrigues Bernardo Graça, Faculdade de Ciências e Tecnologia e Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Mafalda Guedes, pela sua orientação, total apoio disponibilizado, pelo saber que transmitiu, pelas opiniões e críticas que transmitiu, total colaboração no solucionar de dúvidas e problemas que foram surgindo ao longo da realização deste trabalho e por todas as palavras de incentivo e compreensão.

À Professora Doutora Isabel Catarino, pelo seu apoio, orientação, confiança e amizade.

À Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, em especial ao Departamento de Física, pela oportunidade de realização desta Dissertação de Mestrado.

À Escola Superior de Tecnologia do Instituto Politécnico de Setúbal por tão gentilmente ter concedido o acesso ao laboratório em Investigação em Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica, para a realização das experiências.

Ao Instituto Superior Técnico pelo seu acolhimento nas atividades experimentais de SEM, Raman, XRD e microdureza.

Ao LNEG por nos ter permitido a medição de tamanho das partículas.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho.

Por último, quero agradecer à minha mãe que sempre me incentivou e apoiou mesmo em tantos e difíceis momentos para ela e para mim.

E acima de tudo a Deus.

RESUMO

As ligas de cobre são utilizadas na indústria aeronáutica em aplicações não críticas, em resultado da sua elevada condutividade térmica e elétrica. A busca pelo desenvolvimento de aeronaves mais leves, com maior rapidez, eficiência e resistência vem impulsionando o desenvolvimento de novas ligas e compósitos de cobre que apresentem características melhoradas no que diz respeito a dureza, resistência mecânica, durabilidade e fiabilidade, permitindo a sua utilização sob condições extremas.

Nesse sentido, neste trabalho desenvolveram-se compósitos de matriz de cobre reforçada com alótropos de carbono - grafite, nanotubos de carbono e grafeno, processados por moagem mecânica, objetivando, deste modo, proporcionar aumento na resistência mecânica da matriz cobre através do refinamento microestrutural à nanoescala, sendo as propriedades funcionais desenvolvidas através da presença de dispersões de alótropo de carbono.

Estudou-se uma composição fixa, com 2 % em peso de carbono. A moagem das misturas teve lugar em moinho planetário, utilizando uma velocidade de moagem de 400 rpm, durante os seguintes tempos de moagem: 1, 2, 4, 8 e 16 horas. Utilizou-se uma proporção esferas-pó de 20:1, cuba de alumina e esferas de cobre. Foram efetuadas experiências por via seca e com adição de álcool isopropílico. Os pós produzidos foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varrimento, espectroscopia Raman, difração laser, difração de raios-X e microdureza.

Os resultados obtidos mostram que a moagem mecânica dos sistemas estudados produziu pós nanoestruturados, com refinamento dos grãos de cobre e partículas de segunda fase distribuídos principalmente nos limites de grão. Os valores de diâmetro mediano de partículas mostram uma diminuição de tamanho de partícula relativamente ao cobre de partida de aproximadamente 47, 27 e 83 % para os sistemas Cu-G-PCA, Cu-CNT-PCA e Cu-Gra-PCA, respetivamente. Para a microdureza, observou-se que a adição dos alótropos do carbono promoveram aumento em todos os sistemas estudados: 358,8 HV para Cu-G-seco, 380 HV para Cu-CNT-seco e 425 HV para Cu-Gra-PCA.

Com os resultados obtidos, é de se esperar que os compósitos estudados funcionem como uma alternativa eficaz na produção de componentes de aeronaves, visto que o refinamento microestrutural observado agrega maior resistência mecânica à matriz de cobre.

Palavras-chave: Cobre; Grafite; Nanotubos de Carbono; Grafeno; Compósitos de matriz metálica; Aplicações Aeronáuticas

ABSTRACT

Copper alloys are used in the aeronautical industry in non-critical applications, as a result of their high thermal and electrical conductivity. The search for the development of lighter aircraft, with greater speed, efficiency and resistance has been driving the development of new copper alloys and composites, with improved performance regarding their hardness, mechanical resistance, precision and reliability, under extreme conditions.

In this sense, this work aims to develop composites of copper matrix reinforced with carbon allotropes - graphite, carbon nanotubes and graphene, processed by mechanics milling. The main goal to achieve is to increase the mechanical resistance of the copper matrix through microstructural refinement to the nanoscale, while functional properties are created through the presence of fine dispersions of a carbon allotrope.

A fixed composition, with 2 % by weight of carbon, was studied. Mechanical milling of the copper-carbon mixtures took place in a planetary mill, using a grinding speed of 400 rpm, during 1, 2, 4, 8 and 16 hours. A ball-to-powder ratio of 1:20 was used, with alumina jar and copper spheres. Experiments were carried out dry and with the addition of isopropyl alcohol. The produced powders were characterized by scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, Laser diffraction, X-ray diffraction and microhardness.

The results obtained show that the mechanical milling of the studied systems produced nanostructured powders, with refinement of the copper grains and second phase particles distributed mainly in the grain boundaries. The measured d50 values show a decrease in particle size for the Cu-G-PCA, Cu-CNT-PCA and Cu-Gra-PCA systems of 47, 27 and 83 %, respectively, when compared to as-supplied copper. The addition of carbon allotropes promoted microhardness increase in all studied systems: 358.8 HV for Cu-G-dry, 380 HV for Cu-CNT-dry and 425 for Cu-Gra-PCA.

Considering the results obtained, it is expected that the studied composites function as an effective alternative in the production of aircraft components, since the observed microstructural refinement and carbon dispersion adds mechanical resistance to the copper matrix.

Keywords: Copper; Graphite; Carbon Nanotubes; Graphene; Metal matrix composites; Aeronautical Applications

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xv
1.INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Objetivos e organização do estudo	1
2.COMPÓSITOS COBRE/CARBONO	3
2.1. Cobre	3
2.2. Compósitos de matriz de cobre reforçada com carbono	3
2.2.1. Compósitos Cobre-Grafite.....	4
2.2.2. Compósitos Cobre-Grafeno	7
2.2.3. Compósitos Cobre/Nanotubos de Carbono.....	10
2.3. Preparação de compósitos de carbono em matriz de cobre por moagem mecânica	13
3.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
3.1. Materiais.....	18
3.1.1. Pós de partida.....	18
3.1.2. Agente de controle de processo	18
3.2 Métodos	18
3.2.1. Moagem dos pós	18
3.2.2. Caracterização de pós	20
4.RESULTADOS E ANÁLISE DE RESULTADOS	23
4.1. Caracterização dos materiais de partida	23
4.1.1. Cobre eletrolítico.....	23
4.1.2. Grafite.....	23
4.1.3. Nanotubos de Carbono	24
4.1.4. Grafeno	25
4.2. Efeito da moagem sobre cobre sem adição de alótropo de carbono	25
4.3. Sistema Cobre-Grafite	31
4.4. Sistema Cobre-Nanotubos de carbono	41
4.5. Sistema Cobre-Grafeno.....	51
4.6. Comparação dos sistemas estudados	60
5. CONCLUSÃO	63

TRABALHOS FUTUROS	65
BIBLIOGRAFIA	67
ANEXOS	77
ANEXO 1 - Preparação Metalográfica	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura cristalina ideal da grafite.....	5
Figura 2.2 – Estrutura hexagonal do grafeno	8
Figura 2.3 – Imagem geradas por computador de nano-tubos de carbono.....	10
Figura 2.4 – Colisão esfera-pósfera da mistura de pós durante moagem mecânica.....	13
Figura 2.5 – Distribuição aproximada do tamanho das partículas.....	15
Figura 3.1 – Resumo da Metodologia Utilizada.....	177
Figura 3.2 – Moinho planetário RETSCH PM 100 utilizado	199
Figura 4.1 – a) Pó de cobre tal-qual fornecido e b) Difractogramas da amostra de cobre tal-qual recebido.	233
Figura 4.2 – a) Pó de Grafite tal-qual fornecido e b) Espectro Raman do pó de Grafite tal-qual fornecido.	24
Figura 4.3 – a) Pó de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltipla (CNT) tal-qual fornecido e b) Espectro Raman do pó nanotubos de carbono multi-paredes IM6 tal-qual fornecido.....	244
Figura 4.4 – Pó de Grafeno tal-qual fornecido b) Espectro Raman do pó grafeno TNIRGO tal-qual fornecido.....	255
Figura 4.5 – Imagem em elétrons secundários de pós de cobre moídos a seco.....	266
Figura 4.6 – Imagem em elétrons secundários de pós de cobre moídos com isopropanol.....	277
Figura 4.7 – Variação da distribuição de tamanho de partícula de Cu-Seco e Cu-PCA com o tempo de moagem.	288
Figura 4.8 – Imagem obtida por elétrons retrodifundidos da amostra polida de a) Cu-PCA_1h e de b) de Cu-PCA_16h,	299
Figura 4.9 – Evolução do pico (200) nos difractogramas da amostra (a) Cu-Seco e (b) Cu-PCA.....	30
Figura 4.10 – Variação da microdureza Vickers nos sistemas Cu-Seco e Cu-PCA com o aumento do tempo de moagem.	31
Figura 4.11 – Imagem de baixa ampliação em elétrons secundários de pós de Cu-G moídos a seco....	32
Figura 4.12 – Imagem de baixa ampliação em elétrons secundários de pós de Cu-G moídos com isopropanol.	Error! Bookmark not defined.
Figura 4.13 – Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras polidas de Cu-G-Seco.....	34
Figura 4.14 – Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras polidas de Cu-G-PCA.....	Error! Bookmark not defined.
Figura 4.15 – a) Variação do tamanho de partícula e b) distribuição do tamanho de partícula com o tempo de moagem para os sistemas Cu-G-Seco e Cu-G-PCA	36
Figura 4.16 – Mudanças na forma e na intensidade do pico (200) do cobre com o tempo de moagem nos sistemas a) Cu-G-Seco e b) Cu-G-PCA.	37
Figura 4.17 – Evolução dos espectros de Raman de pós Cu-G-Seco em função do tempo de moagem.	38
Figura 4.18 – Evolução dos espectros de Raman de pós Cu-G-Seco em função do tempo de moagem.	38
Figura 4.19 – Relação entre os picos D e G nos sistemas Cu-G-Seco e Cu-G-PCA.	39
Figura 4.20 – Variação da posição do máximo do pico D nos sistemas Cu-G-Seco e Cu-G-PCA com o tempo de moagem.	40
Figura 4.21 – Variação da posição do máximo do pico G nos sistemas Cu-G-Seco e Cu-G-PCA com o tempo de moagem.	40
Figura 4.22 – Microdureza Vickers para o cobre e para o sistema Cu-G-Seco, ao longo do tempo de moagem.	41
Figura 4.23 – Imagem de baixa ampliação em elétrons secundários de pós de Cu-CNT moídos a seco	42
Figura 4.24 – Imagem de baixa ampliação em elétrons secundários de pós de Cu-CNT moídos com isopropanol	43

Figura 4.25 – Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras polidas de Cu-CNT-Seco	44
Figura 4.26 – Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras polidas de Cu-CNT-PCA	45
Figura 4.27 – a) Variação do tamanho de partícula e b) distribuição do tamanho de partícula com o tempo de moagem para os sistemas Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA. Error! Bookmark not defined.	
Figura 4.28 – Mudanças na forma e na intensidade do pico do cobre (200) com o tempo de moagem nos sistemas a) Cu-CNT-Seco e b) Cu-CNT-PCA.....	46
Figura 4.29 – Evolução dos espectros de Raman de pós Cu-CNT-Seco em função do tempo de moagem	48
Figura 4.30 – Evolução dos espectros de Raman de pós Cu-CNT-PCA em função do tempo de moagem	48
Figura 4.31 – Relação entre os picos D e G dos sistemas Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA.	49
Figura 4.32 – Variação da posição do máximo do pico D nos sistemas Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA, com o tempo de moagem.	49
Figura 4.33 – Variação da posição do máximo do pico G nos sistemas Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA, com o tempo de moagem.	50
Figura 4.34 – Microdureza Vickers para o cobre e para os sistemas Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA, ao longo do tempo de moagem.	51
Figura 4.35 – Imagem em elétrons secundários de pós de Cu-Gra moídos a seco.	52
Figura 4.36 – Imagem em elétrons secundários de pós de Cu-Gra moídos com isopropanol.	53
Figura 4.37 – Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras polidas de Cu-Gra-Seco.	54
Figura 4.38 – a) Variação do tamanho de partícula e b) distribuição do tamanho de partícula com o tempo de moagem para os sistemas Cu-Gra-Seco e Cu-Gra-PCA.	55
Figura 4.39 – Mudanças na forma e na intensidade do pico do cobre (200) com o tempo de moagem nos sistemas a) Cu-Gra-Seco e b) Cu-Gra-PCA.	55
Figura 4.40 – Evolução dos espectros de Raman de pós Cu-Gra-Seco em função do tempo de moagem	57
Figura 4.41 – Evolução dos espectros de Raman de pós Cu-Gra-PCA em função do tempo de moagem	57
Figura 4.42 – Relação ID/IG e AD/AG dos sistemas Cu-Gra-Seco e Cu-Gra-PCA.	58
Figura 4.43 – Variação da posição do máximo do pico D nos sistemas Cu-Gra-Seco e Cu-Gra-PCA, ao longo do tempo de moagem.	59
Figura 4.44 – Variação da posição do máximo do pico G nos sistemas Cu-Gra-Seco e Cu-Gra-PCA, ao longo do tempo de moagem.	59
Figura 4.45 – Microdureza Vickers ao longo do tempo de moagem para os sistemas Cu-Gra-Seco e do Cu-Gra-PCA.	60
Figura 4.46 – Evolução do tamanho da cristalite do cobre ao longo do tempo de moagem	61
Figura A.0.1 – Fotos dos instrumentos utilizados.....	79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Algumas propriedades e alótropos de carbono.	4
Tabela 3.1 – Propriedades dos materiais de partida (indicadas pelos fornecedores).	18
Tabela 3.2 – Nomenclatura das amostras preparadas.	19
Tabela 4.1 – Valores da posição do pico do cobre (200) para o Cu-Seco e Cu-PCA: variação com o tempo de moagem do sistema.	30
Tabela 4.2 – Valores de posição do pico (200) do cobre para os sistemas Cu-G-Seco e Cu-G-PCA....	37
Tabela 4.3 – Valores da posição do pico do cobre (200) para o Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA.	47
Tabela 4.4 – Valores da posição do pico do cobre (200) para o Cu-Gra-Seco e Cu-Gra-PCA.	55
Tabela A.1 - Parâmetros e Características do processo de polimento.....	79

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A_D/A_G – Razão entre as áreas dos picos D e G do carbono obtidos por espectroscopia de Raman

BSE – Eletrões retrodifundidos (*backscattered eletrons*)

CNT - Nanotubos de carbono (*carbon nanotubes*)

D – Tamanho de cristalite

d_{10} – 10 % da distribuição cumulativa de diâmetro de partícula

d_{50} - Diâmetro mediano de partícula

d_{90} - 90 % da distribuição cumulativa de diâmetro de partícula

DRX - Difração de raios-X

EDS - Espectroscopia por dispersão de energia (*energy dispersive spectroscopy*)

FEG-SEM - Microscópio eletrónica de varrimento por canhão de emissão de campo (*field emission gun scanning electron microscope*)

G - Grafite

Gra – Grafeno

HV – Dureza Vickers

I_D/I_G – Razão entre as intensidades dos picos D e G obtidos por espectroscopia de Raman

MM - Moagem mecânica de alta energia

PCA - Agente de controlo do processo

SE – Eletrões Secundários

Δm – Variação mássica

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

As ligas de cobre desempenham um papel importante na indústria da aeronáutica, resultante das suas características de condutividade térmica e elétrica, ductilidade, resistência à fadiga e à corrosão [1]. Embora as principais aplicações de ligas de cobre em aeronaves sejam fios, cabos, ligações e terminais para o sistema elétrico, são também usadas em componentes e conjuntos críticos, cuja operação fiável a longo prazo é uma consideração primordial para o funcionamento da aeronave. Estas aplicações incluem diafragmas, rolamentos e buchas de precisão, componentes de porta e escotilha, componentes do sistema de travagem, grelhas de proteção contra descargas atmosféricas, pistões deslizantes em bombas de combustível, interruptores e conversores do sistema de eletrónica de potência e atuadores dos *flaps* das asas [1-5]. Muitos desses componentes operam sob condições extremas, sendo submetidos a repetidos contatos deslizantes superfície-superfície, transporte termoelétrico, e a elevadas forças de compressão e de desgaste, bem como a uma gama alargada de temperaturas e atmosferas [6,7]. As características e versatilidade das ligas de cobre têm permitido superar os desafios das aplicações descritas. No entanto, a complexidade e exigência crescentes da engenharia aeronáutica exigem o desenvolvimento de novas ligas e compósitos de cobre com resistência e dureza aumentadas, maior tempo de vida útil, fiabilidade e adequação à utilização em condições extremas de pressão e temperatura [6]. Alguns estudos têm vindo a ser desenvolvidos no sentido de melhorar o desempenho de ligas e compósitos de cobre relativamente às suas propriedades mecânicas e funcionais, sem decréscimo de propriedades elétricas e térmicas [8,20].

No contexto descrito, vários compósitos de matriz de cobre reforçada com grafite (na forma de nanopartículas, partículas ou fibras) são já comercialmente utilizados em aplicações como contatos deslizantes, rolamentos industriais e escovas elétricas de motor e gerador [21-24]. Adicionalmente, as propriedades únicas de outros alótropos de carbono incluindo nanotubos de carbono (CNT) e grafeno, sugerem a possibilidade de uma melhoria notável das propriedades alcançáveis nestes compósitos [8,25,26]. Justifica-se assim a investigação de compósitos de matriz de cobre reforçada com alótropos de carbono, perspetivando-se que combinem elevada rigidez, resistência e dureza, com baixa densidade, e propriedades funcionais superiores. Compósitos com este conjunto de características têm potencial de utilização em aplicações estruturais, incluindo na indústria da aeronáutica.

1.2. Objetivos e organização do estudo

O objetivo geral do presente trabalho é o processamento e caracterização de compósitos de matriz de cobre reforçada com alótropos de carbono (grafite, nanotubos de carbono e grafeno). Para o processamento dos compósitos utiliza-se um processo metalúrgico de mistura de pós por moagem mecânica (MM) de alta energia em moinho planetário. Espera-se que este processo resulte numa

distribuição uniforme muito fina de partículas de segunda fase na matriz metálica, elevada densidade de deslocamentos e pequeno tamanho de sub-grão na matriz de cobre, resultando no aumento de desempenho mecânico. Uma vez que a MM decorre essencialmente à temperatura ambiente, o possível dano térmico para o carbono durante o processamento é minimizado. Perspetiva-se assim a obtenção de propriedades mecânicas melhoradas relativamente às da matriz de cobre, através do desenvolvimento de microestruturas compósitas refinadas à nanoescala, em que as dispersões de nanopartículas aumentam a resistência mecânica e estabilizam termicamente a microestrutura de cobre.

Este trabalho encontra-se organizado em cinco capítulos. No primeiro capítulo faz-se o enquadramento geral do tema e apresentam-se os objetivos do trabalho. No capítulo 2 apresentam-se algumas informações gerais sobre o cobre, alótropos de carbono e compósitos cobre-carbono. O capítulo 3 apresenta o procedimento experimental seguido, apresentando-se e discutindo-se os resultados obtidos no capítulo 4. No capítulo 5 apresentam-se as principais conclusões, bem como considerações finais sobre perspetivas de trabalho futuro.

2. COMPÓSITOS COBRE/CARBONO

2.1. Cobre

O cobre não-ligado é um metal macio, maleável e dútil, com condutividade térmica (393 W/(m.K)) e elétrica ($6,0 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$) muito elevadas. Aliadas ao baixo coeficiente de expansão térmica ($17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), estas propriedades tornaram o cobre um dos materiais de engenharia mais importantes para aplicações térmicas, elétricas e eletrônicas. É utilizado como condutor térmico e elétrico, como material de construção mecânica e como constituinte de várias ligas metálicas [28-30].

O cobre apresenta um elétron numa orbital *s* de energia superior à orbital completa de elétrons *d*. Deste modo, as interações interatômicas são dominadas pelos elétrons *s*, pelo que a ligação metálica no cobre apresenta menor caráter covalente e é relativamente mais fraca do que em metais com camadas *d* incompletas, justificando a baixa dureza e a elevada ductilidade do cobre metálico [29,31].

A corrosão é uma alteração de um material por ocorrência de processo eletroquímico envolvendo reações redox. A corrosão pode surgir através de reações de oxidação, sendo esta, a origem dos processos de corrosão activa. Também pode ocorrer por reações de precipitação entre catiões M^{n+} e aniões do meio (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , etc.) e/ou aniões resultantes de processo de redução como o anião OH^- . Todas as ligas de cobre resistem à corrosão causada por água e vapor. As ligas de cobre também são resistentes à corrosão em ambiente rural, marinho, na presença de minerais não oxidantes, ácidos orgânicos e soluções cáusticas. Estes materiais reagem rapidamente e formam um filme de oxidação na superfície. No entanto, este filme afeta apenas a aparência e não a matriz do metal, portanto, o próprio metal não se deteriora, ficando protegido pela oxidação da superfície, que geralmente não é solúvel em água e que adere firmemente à superfície, impedindo a exposição a corrosão ambiental adicional. Com efeito, a vida útil extremamente longa dos metais de cobre é devida, principalmente, as suas superfícies oxidadas os protegerem de uma maior deterioração [32-34].

Aliadas à elevada condutividade elétrica e térmica e baixa expansão térmica, o cobre apresenta resistência à tração, ductilidade, resistência à deformação e resistência à corrosão suficientes para uma variedade de aplicações. Estas propriedades podem ser melhoradas através da introdução de elementos de liga ou de fases de reforço, existindo numerosas ligas comerciais e compósitos de cobre, muitas com aplicação na indústria aeronáutica [6].

2.2. Compósitos de matriz de cobre reforçada com carbono

Este trabalho aborda os compósitos de matriz de cobre reforçada com alótropos de carbono (grafite, nanotubos de carbono e grafeno). Devido à sua valência o carbono é capaz de formar vários alótropos. Estes aparentam ser uma excelente solução de reforço já que apresentam genericamente baixa densidade, baixo coeficiente de expansão térmica, elevada condutividade térmica e elétrica, elevada

resistência à corrosão, elevada resistência ao desgaste e capacidade de autolubrificação (Tabela 2.1) [27,35]. Permitem assim melhorar a resistência mecânica e ao atrito, estabilidade térmica e comportamento em desgaste sob cargas elevadas, mantendo ao mesmo tempo propriedades de transporte térmico e elétrico adequadas, já que a solubilidade do carbono no cobre é extremamente baixa [8,21,23,26,29].

Devido a este equilíbrio único de propriedades físicas e mecânicas, os compósitos cobre/carbono têm atraído muita atenção para aplicações sujeitas a condições extremas, incluindo na indústria aeronáutica [8,29,36], e uma extensa investigação tem sido desenvolvida para o seu avanço [8,23,25,26,29,37-39].

Tabela 2.1 – Algumas propriedades e alótropos de carbono [27,35].

Alótropo	Densidade (g/cm ³)	Condutividade elétrica (S.m ⁻¹)	Condutividade térmica (W.m ⁻¹ K ⁻¹)	Módulo de Young (GPa)
Grafite	2,09-2,23	200-1200	30-120	1
Grafeno	0,941	6×10^{-9}	>5000	1000
CNTs	1,3 - 1,4	6×10^7	1500	270-950

* Resistividade elétrica [35]

Mesmo assim, a ênfase atual nos alótropos de carbono unidimensionais e bidimensionais (por exemplo, nanotubos de carbono e grafeno, respetivamente) e as suas propriedades únicas destacam a possibilidade de um notável incremento das propriedades atingíveis em compósitos de matriz metálica [21,23,24].

2.2.1. Compósitos Cobre-Grafite

Os compósitos de cobre-grafite possuem as propriedades vantajosas de ambos os componentes, ou seja, a alta condutividade térmica e elétrica do cobre com o baixo coeficiente de expansão térmica e boas propriedades lubrificantes da grafite. Assim, os compósitos de cobre-grafite constituem um material atraente para muitas aplicações, como escovas elétricas, rolamentos e, principalmente, peças tribológicas de engenharia. Várias técnicas têm sido utilizadas para produzir compósitos de cobre-grafite, como pulverometalurgia convencional, sinterização por microondas, processamento por agitação e fricção, entre outras. Geralmente, os estudos têm mostrado que os compósitos de cobre-grafite com partículas mais finas e melhor distribuição, exibem uma maior capacidade de carga, um menor coeficiente de atrito e uma menor taxa de desgaste, devido a uma espessa camada de grafite que se forma na superfície de contato [39-42].

A grafite é uma das quatro formas alotrópicas do carbono, apresentando uma estrutura planar em camadas (Figura 2.1), em que em cada plano individual de grafeno, os átomos de carbono (com

hibridação sp^2) estão dispostos numa estrutura em favo de mel com uma distância de 0,142 nm entre eles (§2.2.2). Os átomos no plano estão ligados covalentemente, com apenas três das quatro ligações completas. O quarto elétron está livre para migrar no plano, tornando a grafite elétrica e termicamente condutora, embora numa direção não perpendicular ao plano. A distância interplanar é de 0,335 nm e os planos individuais de grafeno interagem entre si por atração de van der Waals. A interação fraca permite que camadas de grafite sejam facilmente separadas ao deslizarem umas sobre as outras, conferindo-lhe alguma maleabilidade e comportamento auto-lubrificante [43-45]. A grafite é resistente à oxidação a alta temperatura e devido ao seu elevado ponto de fusão é também usada como material refratário. Desta forma, a grafite e pó de grafite são valorizados em grande número de aplicações industriais [35].

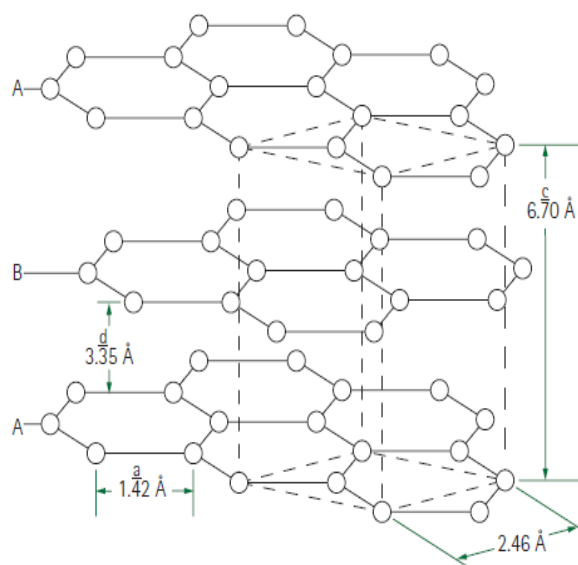


Figura **Error! No text of specified style in document.** 1– Estrutura cristalina ideal da grafite [35].

Vários compósitos de matriz de cobre reforçado com fibras, partículas ou nanopartículas de grafite são comercialmente usados em contactos deslizantes, rolamentos industriais e escovas elétricas de motores e geradores [39,46-48]. No entanto, existe ainda lugar a melhorias nestes compósitos.

A principal limitação da utilização da grafite como fase de reforço consiste na baixa molhabilidade do cobre puro pela grafite. O ângulo de contato é de 140° , o que significa que a grafite não é molhada pelo cobre líquido [29]. Assim, não é exequível obter compósitos cobre/grafite por meio do processo convencional de infiltração de líquidos, sendo que as tecnologias de impregnação sob pressão trazem um aumento dos custos do processo. Além disso, não é fácil obter na prática compósitos cobre/grafite de elevada condutividade térmica, embora os dois componentes sejam individualmente bons condutores térmicos. A principal razão para a limitação da condutividade térmica de compostos de cobre/grafite é a resistência térmica na interface cobre/grafite, especialmente quando a fração volúmica de grafite é elevada. Desta forma, resolver o problema de molhabilidade e da resistência térmica da

interface cobre/grafite, através de novos processos de preparação, é importante para o desenvolvimento de compostos de alto desempenho [23,29,39].

Têm sido reportados alguns estudos sobre o desenvolvimento de compósitos de cobre-grafite com menor resistência térmica na interface cobre-grafite, de forma a obter materiais com maior condutividade térmica e que possam ser utilizados em condições mais extremas. Moustafa et al. [38] estudaram a influência de parâmetros de processamento por pulverometalurgia, nas propriedades de desgaste de compósitos de cobre/grafite, utilizando partículas de grafite revestidas com cobre ou misturas de cobre e grafite em pó. Verificaram que os compósitos produzidos por grafite revestida e não revestida apresentam menores taxa de desgaste e menores coeficientes de atrito do que os fabricados com cobre puro. Os compósitos de grafite revestida com cobre apresentaram as menores taxas de desgaste e suportaram cargas superiores a 450 N para 8 e 15 % em massa de grafite e 500 N para Cu-20 % de grafite. Os compostos de grafite não revestida resistiram até 300 N para 8 % em peso de grafite e 250 N para 15 e 20 % em peso de grafite.

Cho et al. [49] investigaram a correlação entre propriedades tribológicas de compósitos Cu-grafite e a transmissão de sinal elétrico, com especial incidência da perda de sinal elétrico na interface de deslizamento e na quantidade de ruído do sinal em função da composição do compósito. Concluíram que as propriedades de deslizamento do compósito estão intimamente associadas à morfologia das superfícies em movimento relativo e à presença de filmes de transferência. A variação de carga aplicada no contacto altera o coeficiente de atrito e a perda de energia na interface deslizante, sugerindo que a área de contato efetiva afeta fortemente o valor de queda da tensão. O aumento da quantidade de grafite origina um aumento da condutividade elétrica e uma diminuição da resistividade.

Grandin [22] analisou a influência da aplicação de carga mecânica e elétrica no desempenho tribológico e elétrico de compósitos de Cu-grafite para contatos elétricos deslizantes. Estes compósitos foram fabricados por sinterização. O autor verificou que a presença de grafite é essencial para a obtenção de baixo atrito e desgaste e que o comportamento tribológico e elétrico do sistema é apenas marginalmente influenciado pelo outro material do contato. O aumento do conteúdo de metal no compósito reduz a resistência elétrica no contacto, mas não tem impacto significativo no atrito e desgaste. Por outro lado, ensaios mecânicos com aplicação de corrente elétrica resultaram num maior atrito e numa menor taxa de desgaste do que na ausência da corrente. Posteriormente, Grandin e Wiklund [50] referem que a presença de grafite no compósito reduz significativamente o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste. No entanto, a quantidade não é crítica e aumentar a presença de grafite tem apenas uma pequena influência nos valores dos coeficientes. No entanto, a diminuição do teor de cobre no compósito aumenta significativamente a resistência elétrica no contacto.

Xiao-Ming et al. [30] estudaram o efeito do conteúdo em grafite no desempenho tribológico de compósitos de matriz de cobre com fração de grafite até 18 % em peso, fabricados por pulverometalurgia. Testaram velocidade de deslizamento relativo entre 3,1 e 47,1 m/s, verificando que o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste diminuiriam com o aumento do conteúdo em grafite,

comprovando que o grafite é um lubrificante sólido. No entanto, o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste diferiram consoante a velocidade utilizada. A 200 e 500 rpm, o aumento do conteúdo de grafite não conduziu a aumento significativo do coeficiente de atrito nem da taxa de desgaste, devido a um maior limite de escoamento e plasticidade do compósito. No entanto, para velocidade entre 1000-2000 rpm o aumento da fração de grafite origina uma diminuição significativa do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste, uma vez que o calor dissipado no atrito induz o escoamento, sem influência da quantidade de grafite no material.

Hussein et al. [51] utilizaram também pulverometalurgia para a produção de compósitos de cobre-grafite com 1, 2 e 3 % de volume de grafite. A sinterização foi efetuada a 900 °C, durante 90 minutos, em atmosfera inerte (árgon). Verificaram, à semelhança de Xiao-Ming et al. [30], a importância da quantidade de grafite nas propriedades dos compósitos. Os resultados dos testes de desgaste mostraram uma melhoria acentuada na resistência ao desgaste com o aumento da percentagem de grafite, uma vez que este constituinte atua como um lubrificante sólido. A microdureza e a resistência à compressão aumentaram em comparação com o Cu puro (cerca de 8 % e 16 %, respetivamente) e atingiram os valores máximos para 1 % de grafite, diminuindo para concentrações superiores de grafite.

No estudo mais recente de Liu et al. [14], compósitos de cobre-grafite com diferentes percentagens de grafite foram preparados por moagem mecânica com um moinho planetário de bolas, com o objetivo de estudar o efeito do conteúdo de grafite na microdureza e nas propriedades tribológicas dos materiais produzidos. Os autores utilizaram diferentes frações em peso de grafite (0–4 %), que foram misturadas com pós de Cu. Utilizaram uma relação esferas/pó de 14:3, e a moagem foi efetuada a 300 rpm durante 6 horas. Seguiu-se sinterização por plasma para consolidação dos compósitos. Os resultados experimentais revelam a importância da quantidade de grafite nas propriedades do compósito: a dureza diminui com o conteúdo de grafite; o coeficiente de atrito dos compósitos diminui significativamente de 0,92 para 0,29 com o aumento do conteúdo de grafite, resultando num coeficiente de atrito para o compósito de grafite de 4 % em peso que é 68,5 % menor que o cobre puro; a taxa de desgaste começa por aumentar até 1 % em peso de grafite, valor acima do qual diminui à medida que o conteúdo de grafite aumenta. Os autores sugerem que a deformação plástica em conjunto com algum desgaste oxidativo é o mecanismo de desgaste observado no cobre puro, enquanto o desgaste abrasivo é o principal mecanismo de desgaste em compósitos de cobre-grafite.

2.2.2. Compósitos Cobre-Grafeno

O grafeno é um alótropo de carbono consistindo numa única camada (monocamada) de átomos de carbono. Apesar de a sua existência estar prevista teoricamente há anos, o grafeno foi observado em microscopia eletrónica pela primeira vez em 1962, mas apenas estudado quando apoiado em superfícies metálicas. Foi redescoberto em 2004, isolado e caracterizado por Andre Geim e Konstantin Novoselov [52], na Universidade de Manchester, valeu-lhes o Prémio Nobel de Física em 2010.

Neste alótropo, os átomos de carbono dispõem-se numa estrutura hexagonal bidimensional com um átomo de carbono em cada vértice, apresentando este alótropo, uma elevada estabilidade (Figura 2.2). Os átomos no plano caracterizam-se por uma hibridação sp^2 , e estão ligados covalentemente a outros 3 átomos de carbono por ligações sigma, com comprimentos de ligação de 0,142 nanómetros. Os eletrões p dos átomos de carbono compõe a ligação π , e que fortalece ainda mais a ligação entre os átomos de carbono. As ligações π hibridizam juntas e formam as bandas π e π^* , sendo que essas bandas são responsáveis pela maioria das propriedades eletrónicas notáveis do grafeno. O grafeno é na verdade o elemento estrutural básico de outros alótropos, incluindo grafite (camadas de grafeno sobrepostas, com espaçamento interplanar de 0,335 nanómetros) e nanotubos de carbono (camadas de grafeno enroladas formando cilindros) [53,54].

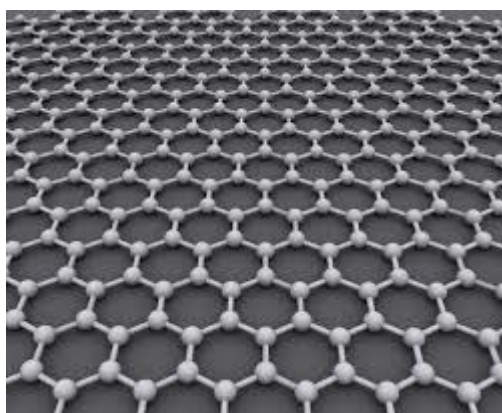


Figura **Error! No text of specified style in document..2** – Estrutura hexagonal do grafeno [54].

O grafeno apresenta propriedades incomuns [27]: resistência 100-300 vezes superior à dos aços (130 GPa) e módulo de Young de 1 TPa; condutividade térmica exceccionalmente elevada (400 W/mK), bem como a condutividade elétrica (mobilidade dos eletrões acima de $200.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [52]; pesa apenas 0,77 miligramas/ m^2 [113] e é quase transparente [55]. A temperatura de fusão calculada é de 5000 K [27]. O grafeno apresenta resistência específica 10x superior à dos aços [26,56], mas é relativamente frágil, com tenacidade à fratura de cerca de $4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. É quimicamente estável mesmo sob condições ambientais severas [57]. Devido a este conjunto exceccional de propriedades o grafeno tem atraído a atenção de várias áreas de investigação, mostrando-se promissor para muitas aplicações incluindo células solares orgânicas, transístores de efeito de campo, sensores químicos, bioquímicos e magnéticos [57], fotodetectores de banda ultralarga, armazenadores de hidrogénio e ultracondensadores [53]; e lubrificantes sólidos que reduzem as forças de adesão e de atrito entre as superfícies em contato à micro e nanoescala, enquanto protegem a superfície revestida [58].

A revisão bibliográfica efetuada por Berman et al. [59] sobre o uso do grafeno como lubrificante à nano, micro e macroescala, destaca que as suas propriedades tribológicas são bastante superiores às da grafite e do óxido de grafeno. O grafeno mostra-se extremamente eficaz na redução do atrito e do

desgaste não apenas entre superfícies sólidas, mas também quando utilizado como aditivo em óleos, solventes e materiais compósitos. A sua eficiência como aditivo em materiais nanocompósitos autolubrificantes é particularmente importante para o desenvolvimento de nanomateriais e nanodispositivos, uma vez que à nanoescala as forças de interação entre superfícies em contato são cruciais dada a elevada razão entre superfície e volume. O controle do atrito e da adesão à nanoescala depende do número de camadas de grafeno e da presença de defeitos nessas camadas [59].

Vários autores têm estudado a preparação de compósitos por deposição química em fase vapor de filmes de grafeno sobre um substrato metálico (cobre e níquel) [55,58-61,114]. Chen et al. [55] demonstraram a capacidade do filme de grafeno para proteger a superfície de um substrato de Cu ou Cu/Ni contra a oxidação a elevada temperatura, em ar e na presença de peróxido de hidrogénio. (Berman et al. [59] e Chen et al. [55] descreveram também a capacidade de filmes de grafeno para a proteção da superfície de substratos metálico contra a oxidação, destacando-se o desempenho do revestimento de grafeno como filme condutor, lubrificante e protetor do substrato metálico.

Vasic et al. [61] mostraram o potencial de utilização do grafeno como revestimento de outros materiais, nomeadamente SiO₂. Esses autores concluíram que a proteção do substrato contra o desgaste requer a presença de pelo menos 10 camadas de grafeno (5 nm de espessura), sendo que a interação repulsiva de van der Waals entre camadas de grafeno adjacentes atua como uma proteção, evitando o desgaste do grafeno e do substrato subjacente. A rigidez extremamente elevada do grafeno fino pode ser empregue para aumentar a capacidade de carga mecânica do substrato subjacente.

Dutkiewicz et al. [60] preparam compósitos de matriz de cobre reforçados com grafeno por prensagem a quente em vácuo, utilizando misturas de pós moídos de grafeno, com duas espessuras distintas: um com 10-20 nm e tamanho lateral menor que 14 µm (grosso) e outro com espessura das plaquetas muito menor, inferior 2-4 nm, e tamanho de cristalite abaixo de 100 nm (fino). Os autores referem que a prensagem a quente em vácuo permitiu obter compósitos com 1 e 2 % em peso de grafeno. A adição de grafeno fino conduziu ao aumento da dureza em 50 %, e à diminuição da resistividade elétrica em 30 %, menor do que o compósito com plaquetas de grafeno mais grosso.

Tabandeh-Khorshid et al. [16] efetuaram uma revisão crítica sobre os recentes progressos na síntese de nanocompósitos de grafeno com matriz metálica produzidos por pulverometalurgia, utilizando moagem, compactação e extrusão ou laminagem. Deram especial ênfase especial ao estudo da aglomeração de grafeno, ligação interfacial e na relação entre matriz de metal e o grafeno. Do seu estudo, os autores verificaram que desde a descoberta do grafeno em 2004, vários artigos relacionados têm sido publicados, sendo que apenas 1,67 % do trabalho contribuiu para investigar os aspetos físicos, químicos, metalúrgicos e de engenharia dos compósitos produzidos a partir de grafeno. Alguns problemas são referidos pelos autores na preparação destes compósitos, incluindo a fraca ligação interfacial grafeno/metal que resulta na fraca adesão na interface e reduz o desempenho mecânico da matriz do metal devido à incompatibilidade elástica; a dificuldade em dispersar o grafeno, devido à sua maior área de contato interfacial; e o problema-chave da dispersão homogénea do grafeno por toda a

matriz metálica. Para alcançar a dispersão homogênea de grafeno em matrizes metálicas, têm sido desenvolvidos métodos de dispersão baseados em moagem mecânica (por exemplo, moagem de esferas) e algumas técnicas de dispersão em fase líquida,

Dos estudos apresentados, pode concluir-se que ainda há vários desafios na área dos compósitos de carbono de matriz metálica, incluindo o desenvolvimento de processos viáveis que permitam produzir e distribuir esses reforços na matriz de maneira homogênea.

2.2.3. Compósitos Cobre/Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (CNTs) são alótropos de carbono com estrutura cilíndrica, oca, cujas camadas têm um átomo de espessura (ou seja, consistindo em enrolamentos de folhas de grafeno). Estas folhas são laminadas em ângulos específicos e discretos (quiralidade), que combinados com o ângulo de enrolamento e o raio, determinam as propriedades do nanotubo. Determinam nomeadamente, se o nanotubo é do tipo metálico ou semicondutor [14]. Os nanotubos são classificados como de parede única ou de parede múltipla (Figura 2.3). Os nanotubos individuais interagem entre si por forças de van der Waals. Os átomos de carbono nas paredes de nanotubos têm hibridação sp^2 . Essas ligações, que são mais fortes do que as ligações sp^3 encontrados em alcanos e na estrutura do diamante, fornecem aos nanotubos as suas propriedades únicas de resistência [19]. Os nanotubos de paredes múltiplas consistem em múltiplas camadas tubulares concêntricas de grafeno. A distância entre camadas em nanotubos com paredes múltiplas está próxima da distância entre as camadas de grafeno na grafite, aproximadamente 3,4 Å. Esta diferença pode ser atribuída à curvatura dos tubos e a interação de Van der Waals entre as camadas sucessivas de grafeno. O comprimento dos CNTs varia desde décimos de nanômetros até vários micrómetros, e o diâmetro exterior varia desde aproximadamente 2 nm até mais de 100 nm. Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e, portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais [62,63].

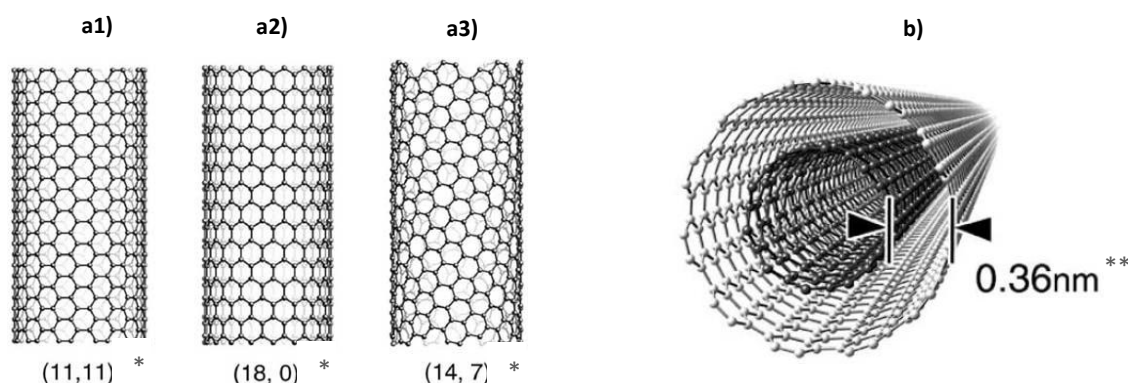


Figura **Error! No text of specified style in document..3** – Imagem geradas por computador de nanotubos de carbono de: a) parede única [a1) tipo *armchair* a2) tipo *zig-zag* , e a3) tipo *helical*] b) parede dupla [62].

* Os números entre parenteses são os índices quirais. ** Distância estimada por microscopia de eletrônica de transmissão

Os CNTs têm propriedades incomuns extremamente úteis em nanotecnologia, eletrônica, ótica e em outros campos de ciência e tecnologia de materiais. Devido à excecional resistência e rigidez do material, os nanotubos foram preparados com um coeficiente de esbeltez de até 132.000.000, significativamente maior do que para qualquer outro material na forma de fibra [19]. Uma vez que os nanotubos de carbono têm baixa densidade (1,3 a 1,4 g/cm³), a sua resistência específica é muito elevada (até 48.000 kN.m.kg⁻¹, em comparação com os 154 kN.m.kg⁻¹ dos aços de alto carbono), tornando-os o material conhecido mais resistente. De facto, até à data os nanotubos de carbono são os materiais com maior resistência à tração e módulo de elasticidade conhecidos [64,65]. Embora a resistência das camadas individuais de CNT seja extremamente elevada, a baixa resistência ao corte entre camadas e tubos adjacentes levam a uma redução significativa na resistência efetiva de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e de feixes de nanotubos de carbono até apenas alguns GPa. Devido à sua estrutura oca e à elevada razão entre o comprimento e a secção transversal, os CNTs tendem a sofrer flexão transversal quando submetidos a compressão, torção ou flexão axial. Considerações geométricas simples sugerem que os nanotubos de carbono devem ser muito mais macios na direção radial do que ao longo do eixo do tubo [66].

A adição de pequenas quantidades de CNT a metais aumenta a resistência à tração e a sua potencial utilização em estruturas aeroespaciais [65,67]. Os nanotubos são adequados como emissores de campo de elétrons devido à sua escala nanométrica, e elevada condutividade elétrica e estabilidade química [68]. Teoricamente nanotubos metálicos podem transportar uma densidade de corrente elétrica de 4×10^9 A/cm², que é mais de 1000 vezes superior à do cobre. Já foram preparados fios para transportar a corrente elétrica a partir de nanotubos puros e compósitos de nanotubos/polímeros [69]. Foi demonstrado que os fios de nanotubos de carbono podem ser utilizados com sucesso para transmissão de energia ou dados. Recentemente, fios pequenos foram fabricados com condutividade específica superior à do cobre e do alumínio [70].

Pyrhönen et al. [71] referem que os materiais de fibra de CNT prometem condutividades muito superiores às dos metais, perspetivando-se que poderão substituir o cobre como material de enrolamento em máquinas elétricas. Adicionalmente, um compósito de nanotubos de carbono e cobre mostrou exibir capacidade de transporte de corrente quase 100 vezes maior do que o cobre puro ou o ouro. Assim, este compósito de nanotubo de carbono-cobre (Cu-CNT) possui a maior capacidade de carga de corrente observada entre os condutores elétricos [72].

Espera-se que todos os nanotubos sejam bons condutores térmicos na direção longitudinal, mas bons isolantes na direção radial, tendo sido atingidos 1500 W.m⁻¹.K⁻¹ em montagens macroscópicas de nanotubos (filmes ou fibras) [27]. Estima-se que os nanotubos de carbono sejam estáveis em vácuo até 2800 °C e até cerca de 750 °C ao ar. Estas propriedades são relevantes no contexto da redução de escala abaixo dos 100 nm, em dispositivos nanomecânicos. A utilização de nano-estruturas em aplicações termoelétricas, por se lado, gera duas demandas contraditórias: alta condutividade térmica para lidar

com problemas de aquecimento em dispositivos sub-nanométricos e baixa condutividade térmica para aplicações termoelétricas [63,73].

Neste contexto, os compósitos de matriz metálica reforçada com CNTs têm vindo a despertar o interesse crescente da comunidade científica. Os resultados publicados até o momento mostram que a adição de nanotubos de carbono pode aumentar consideravelmente a resistência mecânica dos metais [74]. Os CNTs estão, portanto, entre os candidatos mais promissores para a melhoria das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos de matriz metálica, devido às suas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e químicas únicas. Isto evoca a possibilidade de se prepararem produtos de matriz de metal, leves, ultrarresistentes e rígidos. No entanto, não existem ainda muito estudos sobre a preparação destes compósitos, principalmente, devido à dificuldade em conseguir uma dispersão uniforme dos CNTs na matriz de cobre (dada não só a elevada proporção de nanotubos, mas também pelas diferentes gamas de tamanho da matriz micrométrica e do reforço nanométrico) e também devido à ausência de ligação interfacial eficaz entre matriz e os CNTs [23,29,39,49].

Várias técnicas têm vindo a ser investigadas relativamente à dispersão homogênea na matriz [8,67,75-78]. Wang et al. [67] descreveram a síntese de novos compósitos de cobre reforçados com CNT, de elevada resistência e moderada plasticidade, ultrapassando o problema de aglomeração dos nanotubos de carbono e o problema de crescimento de grãos da matriz de cobre nanocristalino, pelo uso combinado da deposição eletrolítica e sinterização por plasma. Os autores descrevem o aumento da resistência, da plasticidade e da densidade dos CNTs após o revestimento. Referem também a melhoria das propriedades mecânicas do compósito, como a plasticidade e a resistência, causada pelo efeito protetor causado pelo revestimento do cobre, pela melhor da compatibilidade entre os CNTs e a matriz, bem como pelo controlo efetivo do crescimento de grãos na matriz de cobre.

Bunakov et al. [75] desenvolveram um método de preparação de compósitos de alumínio-CNT de parede múltipla, utilizando sinterização por plasma. A compatibilidade CNT/matriz foi melhorada por funcionalização dos CNTs com uma mistura de ácido sulfúrico/ácido nítrico. Os autores verificaram o efeito da quantidade de CNT funcionalizados na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos compósitos, com menor quantidade de CNT, originando compósitos com microdureza e resistência à deformação mais elevadas, cerca de 0,1 % em peso.

Wang et al. [19] prepararam compósitos de matriz de cobre com CNTs funcionalizados, usando a pulverometalurgia com mistura de heteroagregação e sinterização por plasma. A modificação da superfície dos CNTs foi controlada por oxidação ácida com diferentes tempos de tratamento. Após um tempo de tratamento moderado de 3,5 horas, os CNTs tinham grupos superficiais carregados suficientes para manter uma integridade estrutural moderada num material compósito Cu/CNT. O compósito preparado exibiu uma resistência à tração de 457 MPa e dureza Vickers de 130 HV, que são 1,6 e 2 vezes maiores, respetivamente, do que as de cobre não reforçado preparado pelo mesmo método. A condutividade elétrica deste compósito era 94 % da do cobre não reforçado, sendo que os compósitos apresentaram uma boa combinação de elevada resistência e elevada condutividade elétrica.

No estudo de Sundaram et al. [15] sobre os objetivos da investigação futura na área dos Cu/CNTs, os autores destacam dois grandes desafios: o primeiro - fabricar compósitos que apresentem um desempenho geral superior ao do cobre, ou seja, Cu/CNTs mais próximos dos compósitos ideais; o segundo - transpor a preparação de Cu/CNTs do laboratório para o mercado, possibilitando a industrialização e facilitando a sua utilização no mundo real.

2.3. Preparação de compósitos de carbono em matriz de cobre por moagem mecânica

Uma condição para o material compósito mostrar melhor desempenho é a distribuição homogênea das fases. A aglomeração de partículas prejudica as propriedades mecânicas do compósito, sendo que as diferenças no tamanho, concentração e morfologia das partículas, contribuem para a aglomeração. Na pulverometalurgia, a mistura é um fator importante para uma distribuição homogênea das partículas em todo o material. O processo de moagem mecânica (MM) conduz à síntese mecanoquímica de misturas de pós de diferentes metais ou ligas, moídos conjuntamente para obtenção de uma liga homogênea, através de transferência de massa. Durante o processo, as partículas de pó são continuamente deformadas, soldadas a frio, fraturadas e ressoldadas (Figura 2.4).

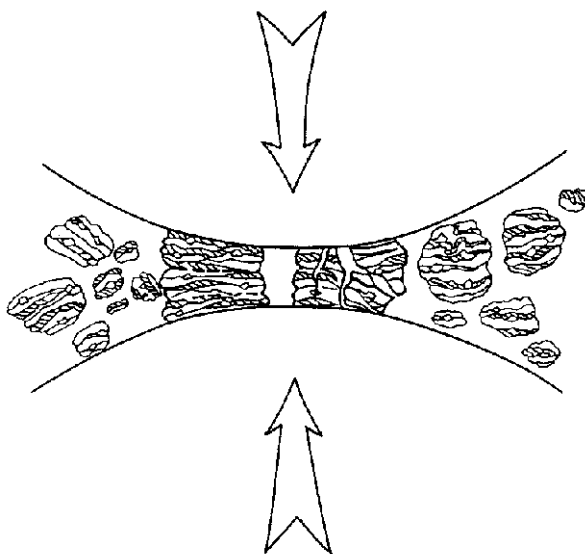


Figura **Error! No text of specified style in document.**4 – Colisão esfera-póesfera da mistura de pós durante moagem mecânica

A técnica consiste basicamente no processamento de materiais na forma de pós, através da utilização de corpos de moagem, que podem ser esferas de aço ou outro material de alta dureza, inseridos num vaso de moagem, geralmente feito do mesmo material das esferas. Por vibração ou rotação, as esferas colidem com as paredes do vaso, resultando na compressão do pó a cada impacto e deste modo o pó é repetidamente levado a soldadura a frio, fratura e nova soldadura num intenso processo cíclico de transferência de energia, que possibilita a nanoestruturação dos materiais moídos.

Embora a energia seja transmitida na maior parte na forma de calor, uma menor quantidade é despendida na deformação plástica e elástica das partículas dos pós. Ao chocarem entre si as esferas aprisionam partículas dos pós, resultando em partículas com estrutura característica em camadas. As novas superfícies formadas ou deformadas no impacto tendem a soldar a frio entre si, aumentando o tamanho das partículas (em alguns casos acima da dimensão original). Depois de uma deformação continuada, a tendência mais predominante será de fraturar, mais do que soldar a frio [86,89]. O encruamento, ou trabalho a frio, é um fenômeno que modifica a estrutura cristalina dos metais, em que a deformação plástica realizada abaixo da temperatura de recristalização causa o aumento de defeitos na estrutura cristalina e consequentemente o aumento de resistência do metal. Nesta etapa tem lugar a redução de tamanho das partículas. Na moagem a estrutura interna da partícula é refinada. Esta técnica consiste na moagem de pós em moinhos adequados, capazes de transmitir elevada energia cinética aos corpos de moagem contra as partículas dos pós. A colisão destes corpos contra as partículas de pós metálicos sob moagem produz partículas do compósito, com homogeneidade e densidade elevadas, resultando no aumento da sinterabilidade dos pós. Com o decorrer do tempo de moagem ocorre a diminuição do tamanho de cristalite obtida nas experiências [86,88,90,91].

Este método tem sido utilizado para a obtenção de materiais compósitos, materiais nanoestruturados, compostos intermetálicos, soluções sólidas amorfas, entre outros [79-87]. Atualmente, este método está a ser utilizado para preparar compósitos de matriz de cobre com diferentes funcionalizações de superfície, permitindo, assim, obter compósitos com distintas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas [15,19,88].

No presente trabalho investigou-se o efeito da técnica de moagem mecânica realizada em moinho planetário visando estudar a estrutura desenvolvida ao longo do tempo da moagem de alta energia. As experiências de moagem mecânica foram feitas a temperatura ambiente, reduzindo-se, desta forma, os custos do processamento.

A técnica de MM apresenta as seguintes fases de moagem [86,89] (Figura 2.5):

- Numa primeira fase, a moagem da mistura dos pós de partida sofre colisões com os corpos de moagem, com fratura e redução do tamanho de partículas frágeis (a) e a aglutinação com microsoldadura a frio das partículas dúcteis. É no equilíbrio entre estes processos que se estabelece o tamanho das partículas do pó.
- Numa segunda fase, as colisões dos corpos de moagem introduzem grande deformação na rede cristalina, originando a fratura (b). A difusão atômica promovida pelo maior grau de desarranjo cristalino resulta na formação de microestruturas lamelares, constituídas por várias camadas dos componentes do compósito.
- Na terceira fase (c), o refinamento da microestrutura das partículas continua. O espaço interlamelar diminui e o número de camadas nas partículas aumenta. Observa-se um decréscimo na fração das grandes partículas laminares, e ao mesmo tempo elas tornam-

se cada vez mais finas [86]. Numa fase mais adiantada desta etapa as partículas já possuem regiões nanocristalinas quase homogêneas [86].

- Na quarta fase (d) há a consolidação das partículas compósitas atingindo um estado homogêneo em todas as partículas [86].

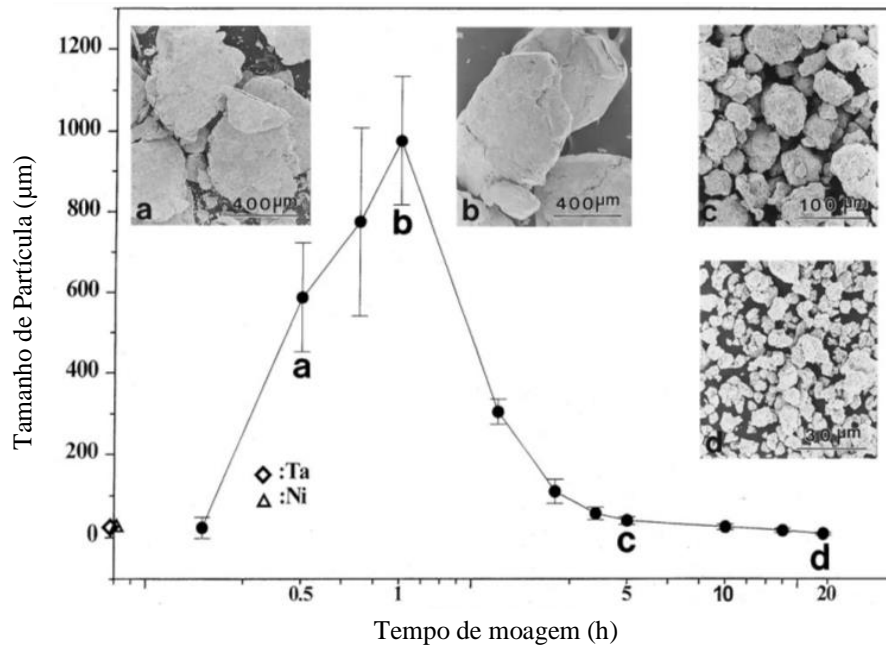


Figura Error! No text of specified style in document..5 - Distribuição aproximada do tamanho das partículas causada pela tendência de partículas pequenas se agruparem e de partículas grandes sofrerem fraturas nas condições de estado estacionário [86].

Durante a MM, as partículas são submetidas a elevada deformação [86]. No início do processo da moagem, ocorre a deformação das partículas dúcteis e a fragmentação dos constituintes frágeis como consequência das contínuas colisões entre as esferas e o pó. As partículas frágeis fragmentadas são incorporadas às partículas dúcteis, com a evolução e o processo de soldadura a frio das partículas dúcteis essas partículas ficam encruadas e as lamelas refinadas e enroladas. A continuação do processo de moagem encrua a fase dúctil nessas partículas, diminuindo o seu tamanho e aumentando o refinamento das suas lamelas. A produção de pós de moagem por MM comporta a deformação e fratura das partículas. À medida que se aumenta o tempo de moagem, são produzidos defeitos na rede cristalina e o refinamento dos grãos [86,88,90,91].

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo descrevem-se os materiais e equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho experimental bem como a metodologia seguida, que se apresenta de forma resumida na figura 3.1.

Pós de Partida

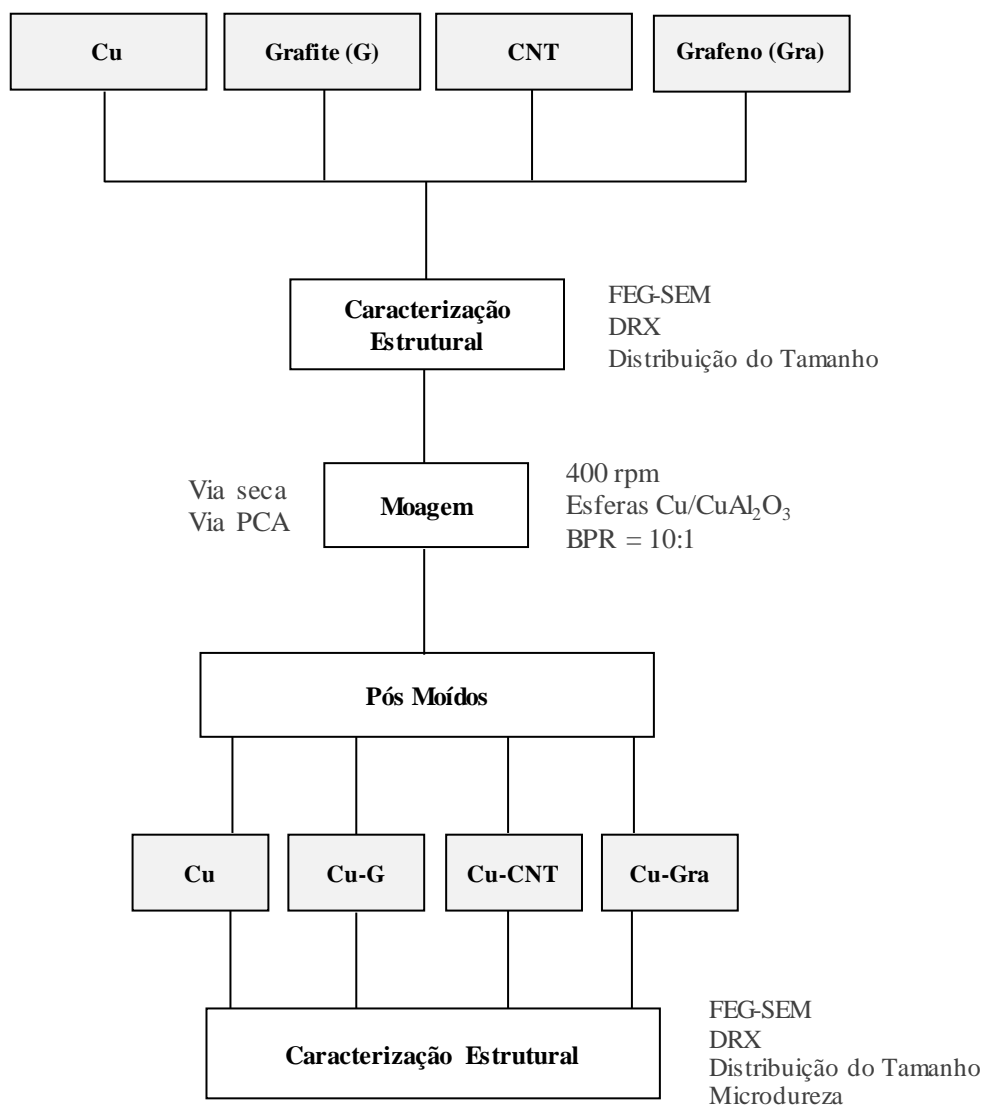


Figura **Error! No text of specified style in document.**6 – Resumo da Metodologia Utilizada

(G: Grafite; CNT: Nanotubos de carbono de parede múltipla; Gra: Grafeno; FEG-SEM: Microscopia eletrônica de varrimento por canhão de emissão de campo; DRX: Difração de raios-X).

3.1. Materiais

3.1.1. Pós de partida

Ao longo de todo o trabalho experimental utilizou-se cobre eletrolítico na forma de pó, grafite, nanotubos de carbono de parede múltipla e grafeno (Tabela 3.1). Todos os pós foram utilizados tal como fornecidos, e foram adicionalmente caracterizados quanto à morfologia e microestrutura e quanto às fases cristalinas presentes.

Tabela Error! No text of specified style in document..1 – Propriedades dos materiais de partida (indicadas pelos fornecedores).

Elemento	Marca	Pureza (%)	Características
Cu	Merck	99,98	$d_{90} = 63 \mu\text{m}$
Grafite	Merck	99,8	$d_{95} = 50 \mu\text{m}$
CNT	Timesnano (ref. IM6)	90,0	Parede múltipla IM6 ID 5-10 nm, OD 20-40 nm, Comprimento 10-30 μm , $A_{\text{BET}} = 80 \text{ cm}^2/\text{g}$
Grafeno	Timesnano (ref. TNIRGO)	97,0	TNIRGO com 5 camadas espessura de cada camada = 5 nm, $A_{\text{BET}} = 80\text{-}120 \text{ cm}^2/\text{g}$

3.1.2. Agente de controle de processo

Como agente de controle de processo utilizou-se álcool isopropílico (Merck KGaA, pureza 99,7 %). O objetivo do PCA é atuar como lubrificante, impedindo a adesão entre partículas e entre as partículas e o meio de moagem (cuba e/ou esferas) [86].

3.2 Métodos

3.2.1. Moagem dos pós

Lotes contendo 3,92 g de cobre (Cu) e 0,080 g de alótropo de carbono (grafite, CNT ou grafeno), foram moídos num moinho planetário RETSCH PM 100 (RETSCH, Haan, Alemanha, Figura 3.2). Utilizou-se uma cuba de moagem revestida a alumina, com 848 g, e esferas de moagem em cobre (para diminuir a contaminação dos pós moídos) com 10 mm (5 esferas) e 15 mm (3 esferas). A relação mássica entre esferas e pó utilizada foi de 20:1. As moagens foram efetuadas a 400 rpm, durante 1, 2, 4, 8 e 16 horas, à temperatura ambiente. Para cada composição efetuou-se uma moagem a seco e uma moagem por via húmida (utilizando 4 g de álcool isopropílico). Lotes contendo apenas pó de cobre ou pós de alótropo de carbono (na ausência de cobre) foram moídos nas mesmas condições, para comparação.

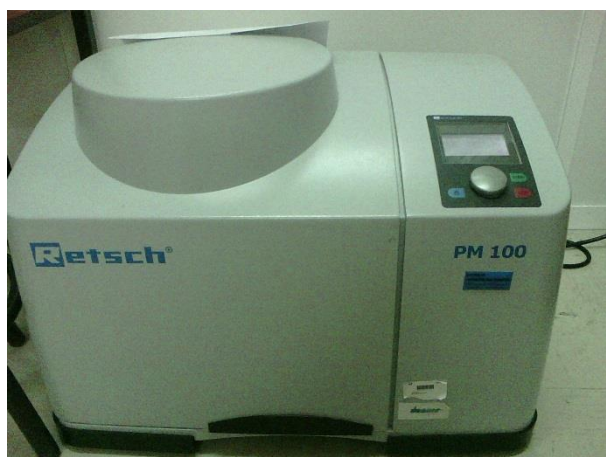


Figura Error! No text of specified style in document..7 - Moinho planetário RETSCH PM 100 utilizado

As amostras preparadas foram denominadas *Cu-G-Seco-t*, *Cu-G-PCA-t*, *Cu-CNT-Seco-t*, *Cu-CNT-PCA-t*, *Cu-Gra-Seco-t*, *Cu-Gra-PCA-t*, *Cu-Seco-t* ou *Cu-Iso-t*, fazendo referência ao alótropo utilizado e onde *t* é o tempo de moagem em horas e *Seco* ou *PCA* referem-se à ausência ou presença de álcool isopropílico (Tabela 3.2). Em cada moagem utilizaram-se sempre esferas de cobre novas, para reduzir a contaminação.

Tabela Error! No text of specified style in document..2 – Nomenclatura e das amostras preparadas.

Nome da Amostra	Alótropo	Condição de Moagem (seca ou com PCA)	Tempo de Moagem (h)
Cu-Seco_1h	--	Seca	1
Cu-Seco_2h	--	Seca	2
Cu-Seco_4h	--	Seca	4
Cu-Seco_8h	--	Seca	8
Cu-Seco_16h	--	Seca	16
Cu-PCA_1h	--	PCA	1
Cu-PCA_2h	--	PCA	2
Cu-PCA_4h	--	PCA	4
Cu-PCA_8h	--	PCA	8
Cu-PCA_16h	--	PCA	16
Cu-G-Seco_1h	Grafite	Seca	1
Cu-G-Seco_2h	Grafite	Seca	2
Cu-G-Seco_4h	Grafite	Seca	4
Cu-G-Seco_8h	Grafite	Seca	8
Cu-G-Seco_16h	Grafite	Seca	16

Tabela 3.2 - Nomenclatura e das amostras preparadas (*Continuação*).

Nome da Amostra	Alótropo	Condição de Moagem (seca ou com PCA)	Tempo de Moagem (h)
Cu-G-PCA_1h	Grafite	PCA	1
Cu-G-PCA_2h	Grafite	PCA	2
Cu-G-PCA_4h	Grafite	PCA	4
Cu-G-PCA_8h	Grafite	PCA	8
Cu-G-PCA_16h	Grafite	PCA	16
Cu-CNT-Seco_1h	Nanotubos	Seca	1
Cu-CNT-Seco_2h	Nanotubos	Seca	2
Cu-CNT-Seco_4h	Nanotubos	Seca	4
Cu-CNT-Seco_8h	Nanotubos	Seca	8
Cu-CNT-Seco_16h	Nanotubos	Seca	16
Cu-CNT-PCA_1h	Nanotubos	PCA	1
Cu-CNT-PCA_2h	Nanotubos	PCA	2
Cu-CNT-PCA_4h	Nanotubos	PCA	4
Cu-CNT-PCA_8h	Nanotubos	PCA	8
Cu-CNT-PCA_16h	Nanotubos	PCA	16
Cu-Gra-Seco_1h	Grafeno	Seco	1
Cu-Gra-Seco_2h	Grafeno	Seco	2
Cu-Gra-Seco_4h	Grafeno	Seco	4
Cu-Gra-Seco_8h	Grafeno	Seco	8
Cu-Gra-Seco_16h	Grafeno	Seco	16
Cu-Gra-PCA_1h	Grafeno	PCA	1
Cu-Gra-PCA_2h	Grafeno	PCA	2
Cu-Gra-PCA_4h	Grafeno	PCA	4
Cu-Gra-PCA_8h	Grafeno	PCA	8
Cu-Gra-PCA_16h	Grafeno	PCA	16

3.2.2. Caracterização de pós

3.2.2.1. Microscopia

Os pós (cobre e alótropos de carbono) foram caracterizados quanto à sua morfologia e estrutura por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) (Hitachi S2400) e por microscopia eletrônica de varrimento por canhão de emissão de campo (FEG-SEM) (JSM-7001 F; JEOL) acoplado a microanálise química por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) (INCA pentaFETx3, OXFORD INSTRUMENTS).

Os pós de cobre (antes e depois de moagem) foram adicionalmente observados após montagem e polimento metalográfico, para análise da sua morfologia, microestrutura, presença de defeitos e distribuição da segunda fase. Para este efeito os pós foram embutidos a frio em resina fenólica, seguindo-se etapas de desbaste e polimento (Buehler Economet 5), até um acabamento de 0,25 µm. O protocolo desenvolvido para a preparação metalográfica dos pós de cobre está descrito detalhadamente no Anexo 1.

3.2.2.2. Difração de raios-X

Todos os pós (antes e depois de moagem) foram caracterizados quanto às fases cristalinas presentes por difração de raios-X (DRX) (difratômetro PHILIPS PW 1827/91). Utilizou-se radiação Cu-K_α, na gama de 2θ entre 20° e 120°, com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 4 s em cada passo.

O tamanho de cristalite do cobre no pó tal-qual foi utilizado e nos pós produzidos foi estimado a partir da equação de Williamson-Hall (3.1), onde β é a largura a meia altura do pico (FWHM), λ é comprimento de onda da radiação X e k é uma constante que depende da simetria da reflexão, adotando-se o valor de k = 1 [92]. O coeficiente angular e o coeficiente linear do gráfico βcosθ/(λ) *versus* senθ, que foi aproximado por regressão linear, forneceram um valor aproximado para a microdeformação. O coeficiente linear “b” é igual a 1/D, onde D é o diâmetro médio do tamanho da cristalite, e o coeficiente angular “a” é igual a 4ε/λ, onde ε é a microdeformação e λ é o comprimento de onda dos raios X (igual a 1,54 Å). Utilizou-se para o efeito, a reflexão de Bragg (200) do cobre, após correção para amplificação instrumental [93,94].

$$\frac{\beta \times \cos\theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin\theta \quad 3.1$$

3.2.2.3. Difração Laser

O tamanho e distribuição de tamanho de partícula do cobre de partida e dos pós produzidos foi analisado por difração laser (L1064, CILAS). Os ensaios foram efetuados em meio líquido (água) na presença de agente dispersante (Tiron, Sigma-Aldrich), com agitação por ultrasons durante 90 segundos antes de se efetuar a medição. O valor de diâmetro mediano da partícula (d₅₀) e a largura da distribuição de tamanhos de partícula (d₉₀ - d₁₀)/d₅₀ foram utilizados para caracterizar a distribuição de tamanho dos pós.

3.2.2.4. Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman permite obter informações sobre a estrutura e geometria molecular, bem como sobre o grau de desordem dos materiais de carbono [112]. Os espectros de Raman de todos

os alótropos de carbono exibem picos característicos na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} . Dessa forma, utilizou-se esta técnica para verificar a cristalinidade e dimensão das partículas de carbono antes e depois de moagem (i.e., após incorporação nos compósitos nanoestruturados de matriz de cobre).

Os alótropos de carbono tal-qual e os pós produzidos foram analisados por espectroscopia confocal micro-Raman (HORIBA JOBIN-YVON, HR Evolution), usando um laser de 532 nm. Os espectros foram coligidos em 5 acumulações, com tempo de aquisição de 10 s, utilizando uma objetiva 100x e *grade* de 600 sulcos/mm. O software FITYK 0.9.8 foi usado para remoção de background, e o ajuste dos espectros foi efetuado com função Lorentziana [95].

3.2.2.5. Microdureza Vickers

Os pós de cobre tal-qual e os pós produzidos foram caracterizados por microdureza Vickers (10 gf), para avaliação do efeito da introdução da segunda fase nas propriedades mecânicas dos pós produzidos. Os ensaios de microdureza foram efetuados em amostras polidas utilizando um indentador padrão de diamante (Shimadzu, HMV-2), com duração de indentação de 10 s.

4. RESULTADOS E ANÁLISE DE RESULTADOS

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de caracterização dos materiais em estudo, e faz-se a sua discussão.

4.1. Caracterização dos materiais de partida

4.1.1. Cobre eletrolítico

A análise morfológica do cobre eletrolítico foi realizada por observação no microscópio eletrônico de varrimento, operando no modo de detecção de elétrons secundários (SE) (Figura 4.1 a).

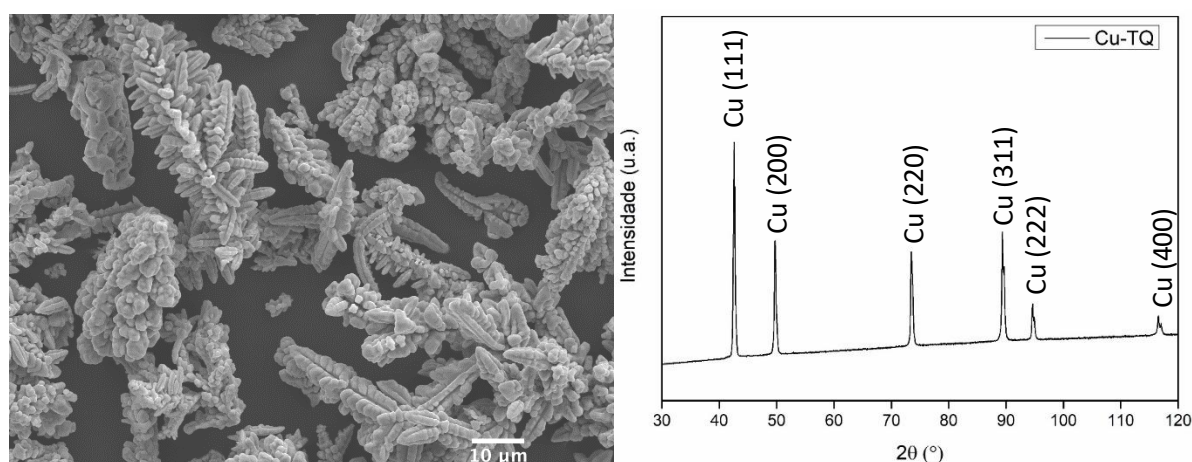


Figura **Error! No text of specified style in document..8** -a) Pó de cobre tal-qual fornecido (imagem de elétrons secundários) e b) Difratomogramas da amostra de cobre tal-qual recebido.

A microestrutura observada apresenta morfologia dendrítica, é característica de pós de cobre obtidos pela técnica eletrolítica [96]. O tamanho mediano das partículas (d_{50}) determinado foi aproximadamente 32,4 µm, e $d_{90} = 63$ µm.

O cobre foi o único material identificado por análise de difração de raios-X do cobre de partida (Fig.4.1 b), dentro do limite de detecção do equipamento. O valor de microdureza obtido pelo método de microdureza Vickers foi de 104 (± 4) HV. Este resultado está em boa concordância com a literatura [97].

4.1.2. Grafite

A morfologia da amostra de grafite em pó tal-qual fornecido é mostrada na micrografia obtida por microscopia eletrônica de varrimento (Figura 4.2 a). A imagem indica que o grafite se apresenta em flocos de carbono com dimensão entre 1 e vários micrómetros.

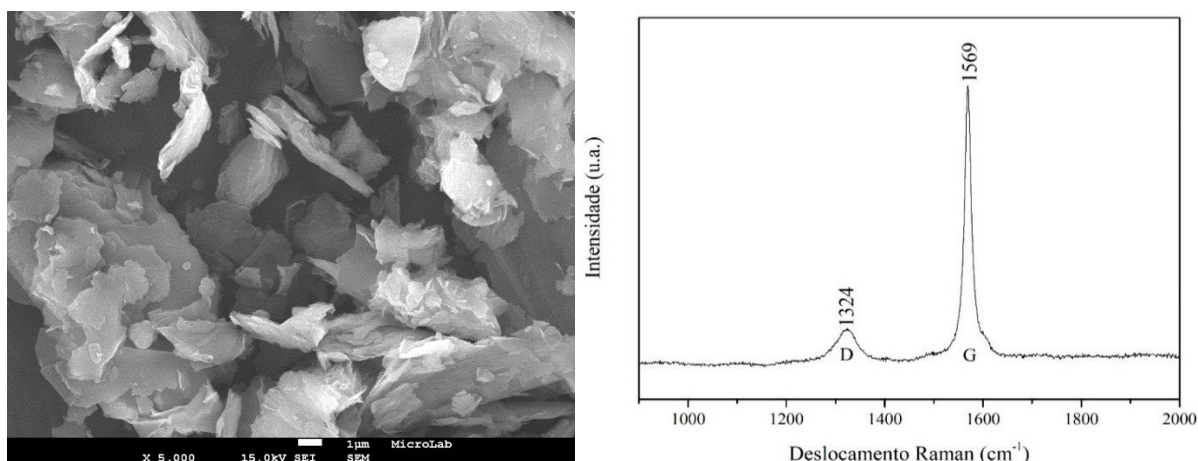


Figura **Error! No text of specified style in document..9** - a) Pó de Grafite tal-qual fornecido (imagem de elétrons secundários) e b) Espectro Raman do pó de Grafite tal-qual fornecido.

A Figura 4.2 b apresenta o espectro Raman correspondente ao pó de grafite utilizado, em boa concordância com a generalidade dos materiais grafiticos [98]. O espectro apresenta uma banda a aproximadamente 1324 cm^{-1} , associada a desordem na estrutura grafitica (banda D) [98]. Uma segunda banda (banda G) está localizada aproximadamente a 1569 cm^{-1} e corresponde à zona central de vibração dos átomos de carbono uns contra os outros nos planos de difração [109].

4.1.3. Nanotubos de Carbono

Na Figura 4.3 apresenta-se a imagem obtida por microscopia eletrônica de varrimento de uma amostra de pó de nanotubos de carbono de paredes múltiplas IM6 (CNT). Os nanotubos de carbono apresentam-se fortemente entrelaçados e aglomerados, devido ao seu elevado coeficiente de esbelte, a elevada flexibilidade e forças de atração dos nanotubos de carbono [99].

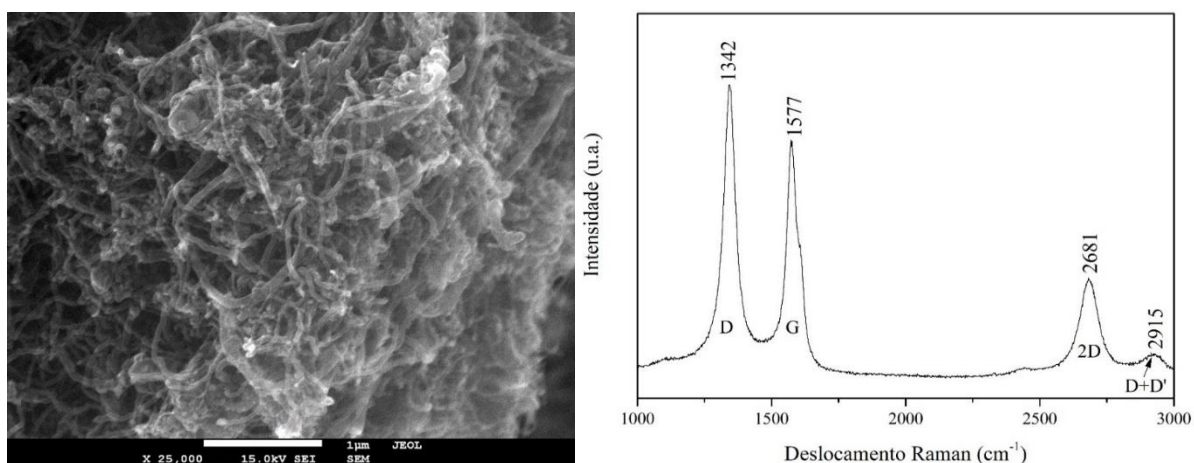


Figura **Error! No text of specified style in document..10** - a) Pó de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltipla (CNT), tal-qual fornecido (imagem de elétrons secundários) e b) Espectro Raman do pó nanotubos de carbono de parede múltipla IM6 tal-qual fornecido.

A Figura 4.3 b apresenta o espectro Raman para a amostra CNT. Assim como observado no espectro Raman do pó de grafite, identificaram-se as bandas D (1342 cm^{-1}) e G (1577 cm^{-1}). Na

espectroscopia Raman, a banda D é ativada quando defeitos de borda estão presentes na rede cristalina e, neste caso, está relacionada com o comprimento dos nanotubos [95]. A banda G reflete o grau de simetria da rede cristalina e está relacionada com a distância entre os defeitos pontuais na rede de carbono, dentre os principais as lacunas e os átomos substitucionais [100,101]. Adicionalmente identificaram-se bandas em 2681 cm^{-1} (banda 2D) e 2915 cm^{-1} (D+D'), ambas associadas aos defeitos presentes na amostra.

4.1.4. Grafeno

Na figura 4.4 apresenta-se a imagem obtida por microscopia eletrônica de varrimento de uma amostra de grafeno TNIRGO. O grafeno apresenta morfologia de nanofolhas curvas com alta densidade de locais de borda. Esse tipo de morfologia fornece porosidade e estabilidade estrutural, impedindo o empilhamento do grafeno esfoliado [102]. O espectro Raman para a amostra CNT está representado na Figura 4.4 b. Observou-se a presença das bandas D e G, em 1351 cm^{-1} e 1586 cm^{-1} , respectivamente, e um pico em torno de 2692 cm^{-1} atribuído à banda 2D.

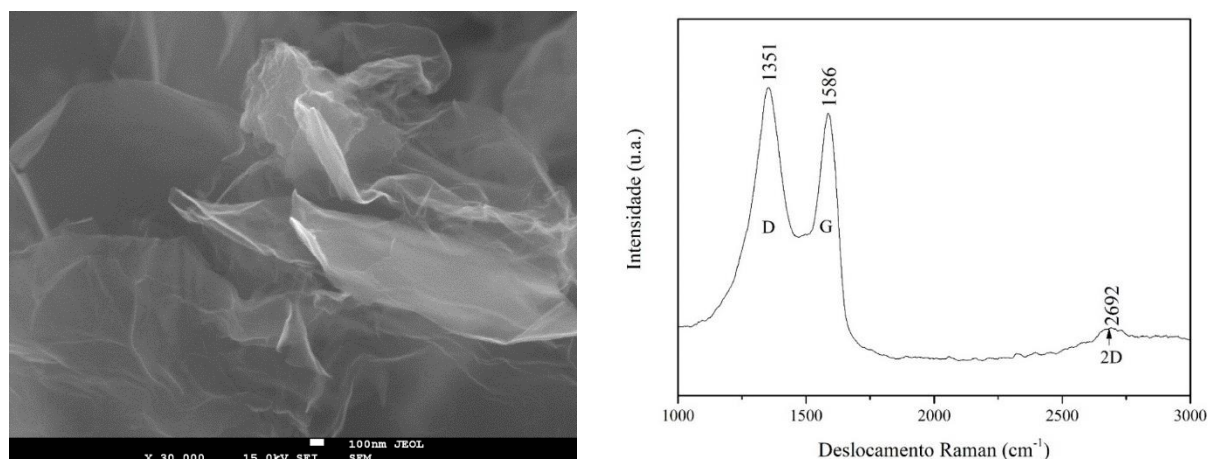


Figura **Error! No text of specified style in document..11** - Pó de Grafeno tal-qual fornecido (imagem de elétrons secundários) b) Espectro Raman do pó grafeno TNIRGO tal-qual fornecido.

4.2. Efeito da moagem sobre cobre sem adição de alótropo de carbono

Na ausência de fase de reforço, os pós de cobre produzidos por moagem seca (Figura 4.5) e por moagem na presença de isopropanol como PCA (Figura 4.6) apresentaram características microestruturais e morfológicas com evolução semelhante, embora ocorrendo a diferentes tempos de moagem. Nos tempos mais curtos a interação entre as esferas de cobre e os pós de cobre é tipicamente dúctil-dúctil [86]. A ductilidade das partículas influencia diretamente a soldadura a frio: para a produção de uma liga/composto é necessário que pelo menos 15 % dos componentes sejam dúcteis, uma vez que são necessárias repetidas ações de soldadura e de fratura das partículas dos pós [86].

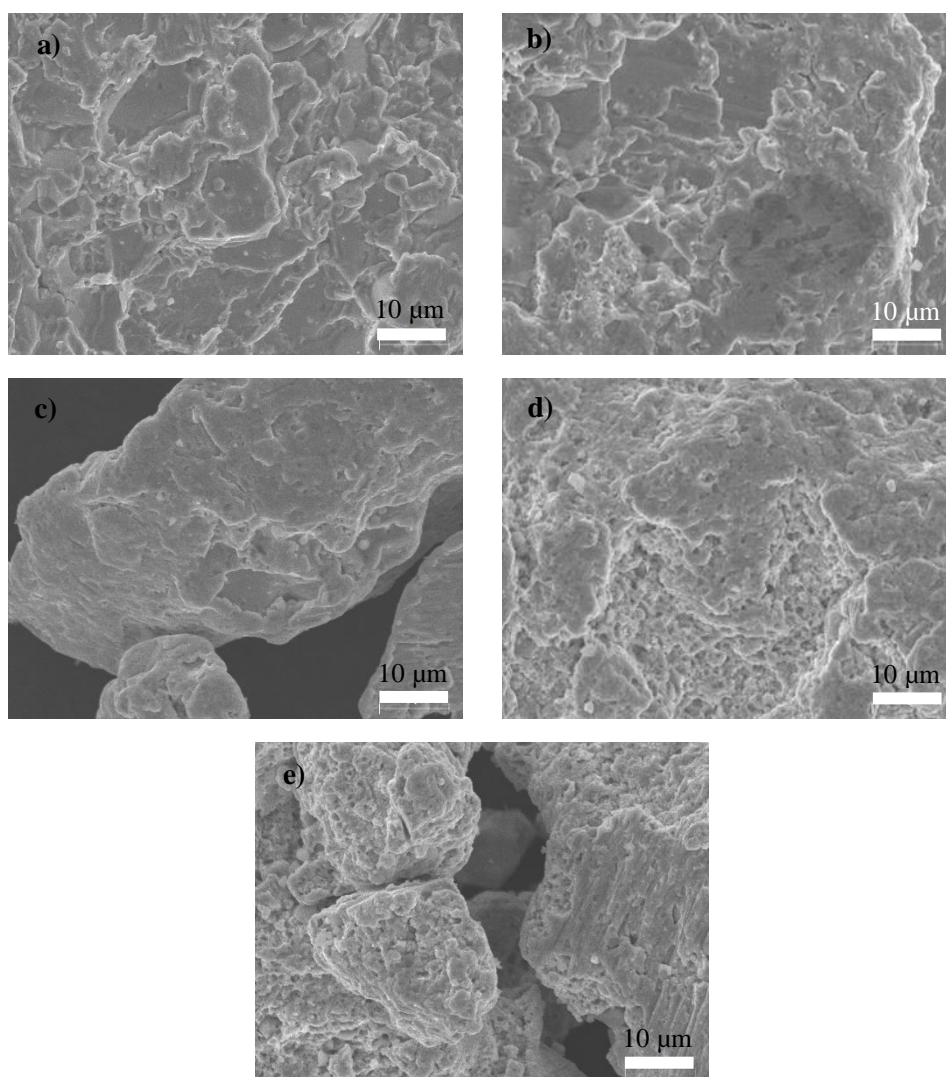


Figura **Error! No text of specified style in document..12** - Imagem de baixa ampliação em eletrões secundários (ES) de pós de cobre moídos a seco, sem adição de fase de reforço: (a) Cu-Seco_1h, (b) Cu-Seco_2h, (c) Cu-Seco_4h, (d) Cu-Seco_8h, (e) Cu-Seco_16h.

O processo de moagem ocorreu em quatro estágios distintos (Fig. 2.6) [86]. No primeiro estágio, o cobre fornecido foi deformado pelas colisões esfera-pó-esfera, com alteração da morfologia dendrítica (Figura 4.5) para a forma lamelar antes de uma hora de moagem (Figura 4.5a) e 4.6a)). No segundo estágio as superfícies deformadas recém-criadas levam a que os pós sejam soldados a frio [86], resultando na formação de uma estrutura lamelar e no aumento do tamanho das partículas do pó. Além disso, um pouco de pó de cobre solda nas superfícies das esferas e da cuba, revestindo-os e evitando o desgaste excessivo. A deformação e o tamanho das lamelas aumentam continuamente durante as primeiras duas de moagem no sistema Cu-seco (Figura 4.5 b)) e durante as primeiras duas e quatro horas de moagem para o sistema Cu-PCA (Figura 4.6 b) e c)). A partir de então, a deformação plástica do Cu

moído leva a encruamento significativo, com aumento de dureza e fragilidade. No terceiro estágio, a fratura torna-se o mecanismo predominante, levando à redução do tamanho do pó (Figura 4.5 c) a e), 4.6 d) e e)). Com o tempo de moagem adicional, as lamelas elementares nas camadas soldadas tornam-se convolutas devido à soldadura aleatória, provocando alterações substanciais na morfologia das partículas de pó, tornando-se mais equiaxiais e consideravelmente menores, sendo este o quarto e último estágio.

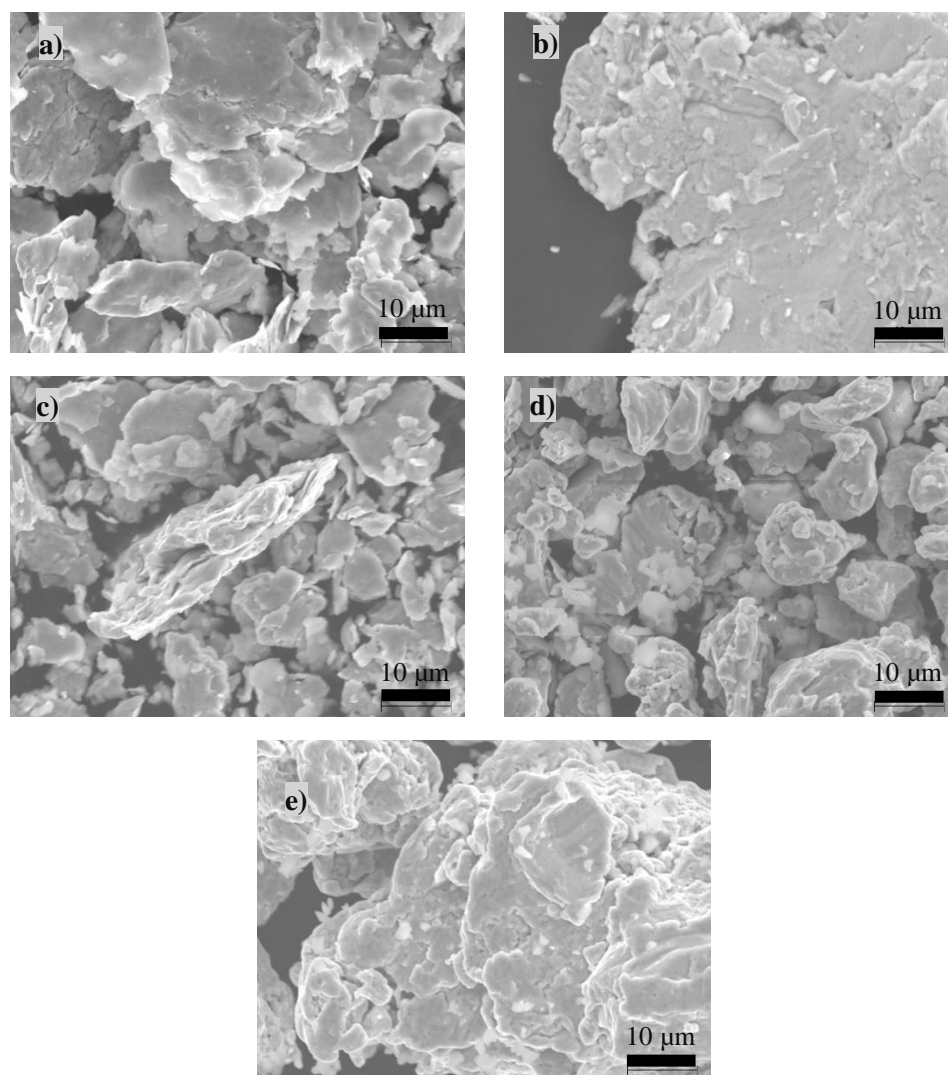


Figura **Error! No text of specified style in document..13** - Imagem de baixa ampliação em (ES) de pós de cobre moídos com isopropanol: (a) Cu-PCA_1h, (b) Cu-PCA_2h, (c) Cu-PCA_4h, (d) Cu-PCA_8h, (e) Cu-PCA_16h.

A Figura 4.7 apresenta os resultados da evolução do tamanho de partícula com o tempo de moagem para os sistemas Cu-seco e Cu-húmido, na presença de isopropanol. O pó de cobre seco sofreu uma extensa soldadura no segundo estágio de moagem, atingindo dimensão milimétrica após duas horas

de moagem (correspondente a um aumento de d_{50} de, aproximadamente, 25 vezes em comparação ao cobre tal-qual fornecido).

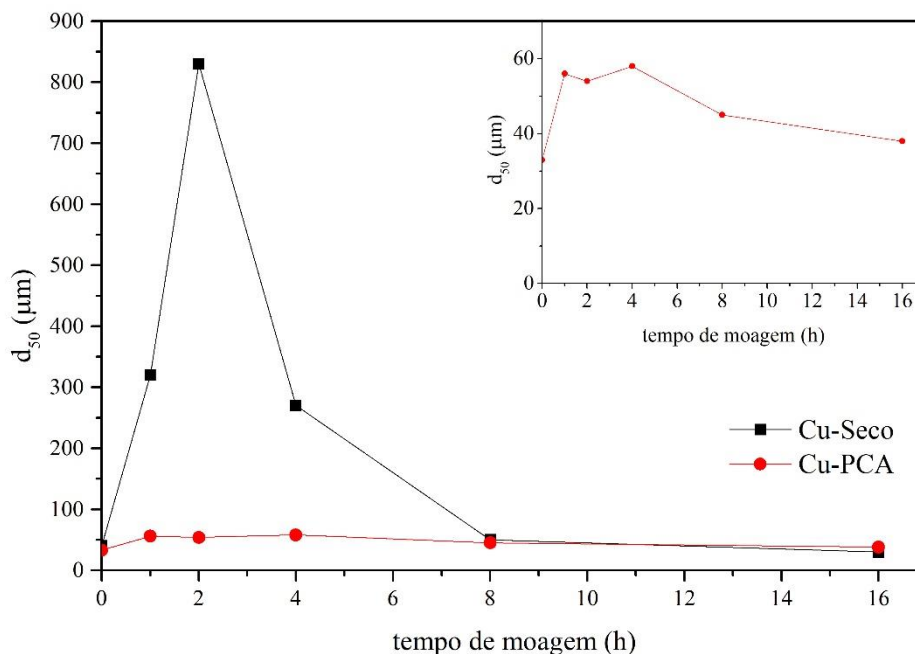


Figura **Error! No text of specified style in document..14** – Variação da distribuição de tamanho de partícula (d_{50}) de Cu-Seco e Cu-PCA com o tempo de moagem.

Na presença de PCA (Fig. 4.6) este aumento é mais moderado ($\sim 1,75 \times d_{50}$ após 1h), resultante da deformação das dendrites [86]. O tamanho de partícula mantém-se aproximadamente constante ($\sim 68 \mu\text{m}$) até às 4 horas de moagem. Para tempo superior a 4 h, verifica-se uma diminuição de tamanho de partícula, atingindo um valor final próximo de $39 \mu\text{m}$ para Cu-PCA_16h, valor bastante semelhante ao do Cu fornecido ($38 \mu\text{m}$) (Figura 4.7). Este fato está associado à atuação localizada do álcool como um “agente de controle de processo”, agindo como um lubrificante que impede a soldadura entre as partículas e também entre partículas, esferas e cubas de moagem [86]. A moagem a seco, por sua vez, origina d_{50} igual a $28,2 \mu\text{m}$, podendo concluir-se, que em ambos os casos, os valores são muito mais elevados do que os resultados obtidos nos mesmos sistemas, mas utilizando cubas e esferas de alumina [36]. Além disso, os pós resultantes são menos equiaxiais. Este resultado pode estar relacionado com a menor incorporação de detritos de alumina no sistema.

De facto, a contaminação decorrente do desgaste do frasco e das bolas é uma desvantagem inerente da moagem mecânica [86], resultando na libertação, interação e incorporação de detritos na microestrutura desenvolvida. No presente estudo, a única fonte de alumina foram as paredes da cuba (já que foram utilizadas esferas de cobre), que estão menos expostas a colisões de alta energia do que as esferas e são parcialmente protegidas pelo revestimento de cobre soldado no segundo estágio da

moagem. Rodrigues et al. [36] comprovou que uma elevada disponibilidade de alumina acelera a produção de pós nanoestruturados homogêneos e contribui para a diminuição geral do tamanho das partículas de cobre.

A contaminação de alumina, identificada por microanálise elementar de EDS, está presente desde a primeira hora de moagem, tanto a seco como na presença de PCA. Contudo, a contaminação é muito menos acentuada na presença de PCA, verificando-se que até 8 h de moagem, apenas algumas partículas de grande dimensão (até cerca de 2 μm) e irregulares de alumina estão presentes, e quase exclusivamente distribuídas nos limites de partícula (Figura 4.8 a)). A partir das 8 h de moagem, partículas de alumina de menor dimensão (tipicamente < 500 nm, incluindo nanopartículas) são também encontradas na matriz de cobre (Figura 4.8 b)).

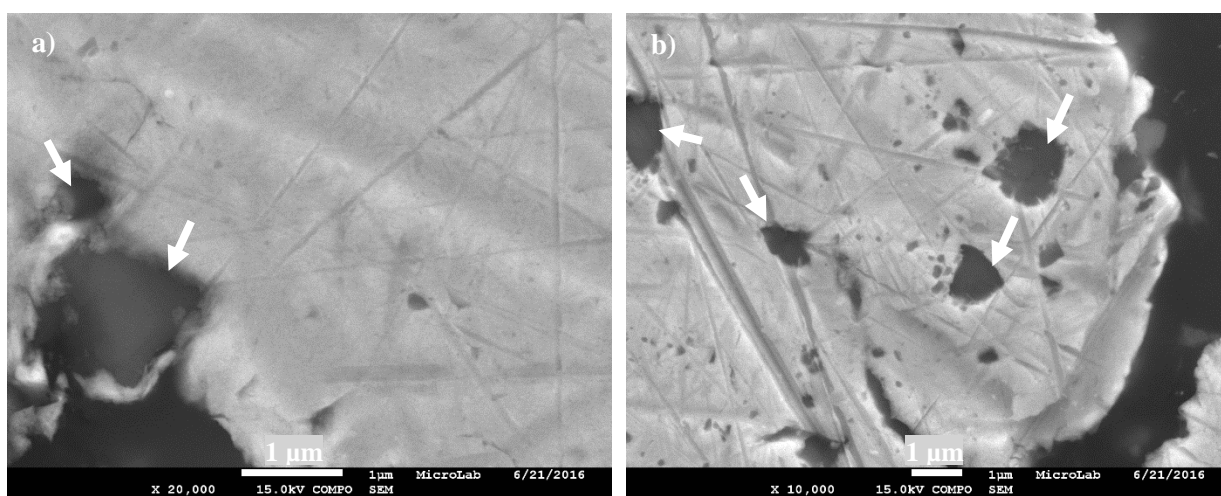


Figura **Error! No text of specified style in document.**15 - a) Imagem obtida por elétrons retrodifundidos (ERD) de uma amostra polida de Cu-PCA_1h (as partículas mais escuras, indicadas pelas setas, correspondem a detritos de desgaste de alumina libertada pelo meio de moagem) e b) Imagem obtida por ERD de uma amostra polida de Cu-PCA_16h, mostrando partículas mais escuras, indicadas pelas setas, correspondentes a detritos de desgaste de alumina libertada pelo meio de moagem).

Analisou-se também o refinamento do cobre com o tempo de moagem, investigando a evolução do tamanho médio de cristalite do cobre ao longo do tempo de moagem. O tamanho de cristalite foi calculado através da equação de Scherrer, medindo o deslocamento do pico correspondente à reflexão de Bragg (200) do cobre por DRX. As Figuras 4.9 a) e b) e a tabela 4.1 mostram as mudanças ocorridas durante a moagem mecânica no padrão da reflexão de cobre nos sistemas Cu-Seco e Cu-PCA.

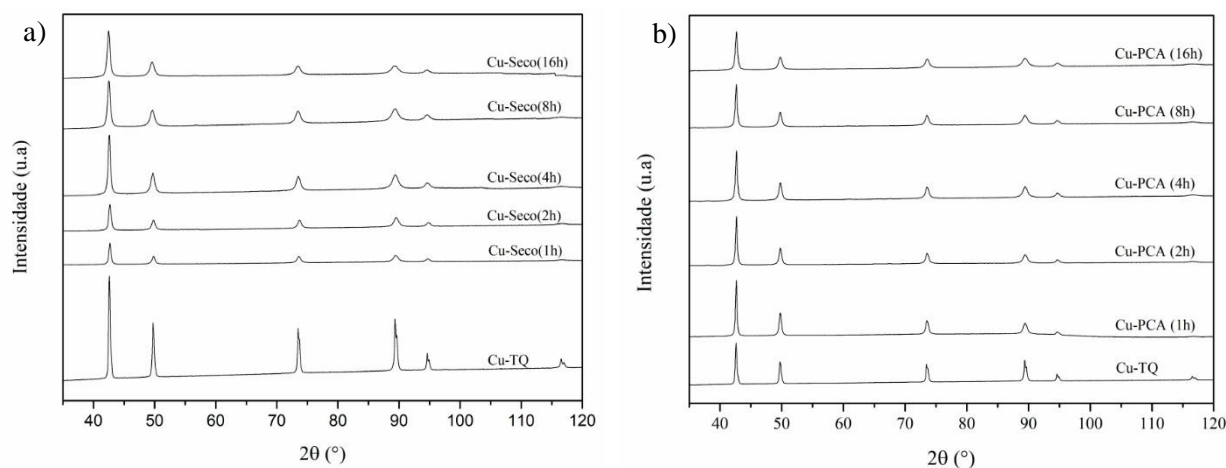


Figura **Error! No text of specified style in document..16** – Evolução do pico (200) nos difractogramas da amostra (a) Cu-Seco e (b) Cu-PCA submetidas a tempos de moagem crescente obtido por difração de raios-X (DRX).

Tempo (h)	Cu-Seco	Cu-PCA
	2θ (°)	2θ (°)
0	49,74	49,74
1	49,9	49,78
2	49,78	49,78
4	49,7	49,82
8	49,66	49,78
16	49,58	49,78

A Figura 4.10 mostra a evolução do valor de microdureza Vickers com o tempo de moagem para os sistemas Cu-Seco e Cu-PCA. Após 1 h de moagem a dureza das partículas de Cu-Seco ($183,5 \pm 31,9$ HV) e Cu-PCA ($196,9 \pm 51,9$ HV) são semelhantes e cerca de 52 % superiores à dureza do cobre tal-qual. Os valores de dureza aumentam com o tempo de moagem para ambos os sistemas, mas são superiores para o Cu-PCA relativamente ao Cu-Seco para todos os outros tempos de moagem testados. No sistema Cu-PCA o valor de dureza alcançado permanece aproximadamente constante (356 ± 47 HV) a partir de 4 h de moagem. No sistema Cu-seco o valor de dureza aumenta progressivamente com o tempo de moagem, alcançando o valor máximo de $358,8 \pm 31,4$ HV, a 16 h de moagem. Estes resultados sugerem que o processo de moagem mecânica proporciona mudanças nas características de empacotamento dos pós durante a compactação, conferindo, assim, melhoria das características mecânicas e morfológicas, entre as quais o aumento da microdureza.

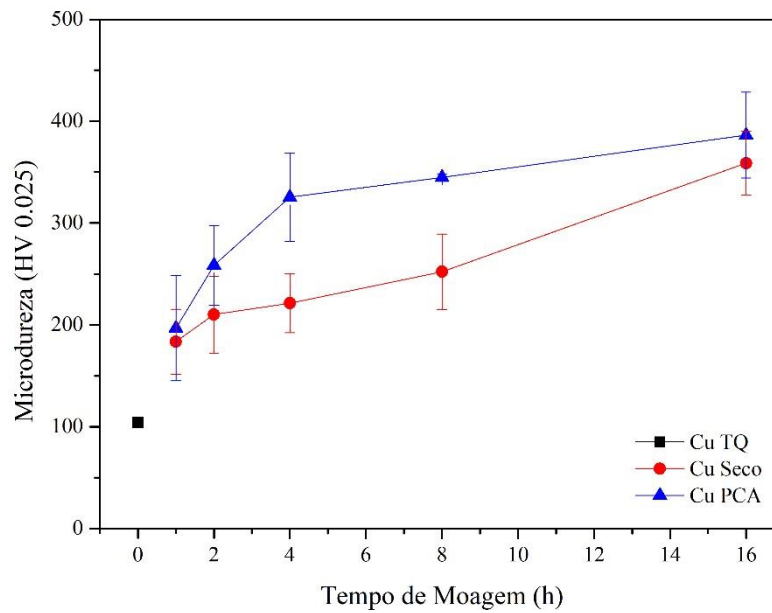


Figura **Error! No text of specified style in document..17** - Variação da microdureza Vickers nos sistemas Cu-Seco e Cu-PCA com o aumento do tempo de moagem.

4.3. Sistema Cobre-Grafite

A MM por via seca e por via húmida (Fig. 4.11 e Fig. 4.12, respetivamente) resultou na produção de compósitos com características morfológicas e microestruturais diferentes entre si e também do observado para as formulações Cu-Seco e Cu-PCA. Nos primeiros estágios da moagem, as partículas sofreram soldadura a frio, em resultado das colisões sofridas, com formação de novas superfícies lamelares (Fig. 4.11 a-b, 4.12 a-b, 4.13 a e 4.14 a) [86]. Como resultado, o tamanho de partícula aumenta nos estágios iniciais da moagem (Fig. 4.05c e 4.06c). Conforme descrito anteriormente (§4.2), com o aumento do tempo de moagem, a deformação plástica dos pós dúcteis conduziu ao encruamento. O endurecimento e fratura frágil resultantes conduziram a considerável redução do tamanho de partículas dos sistemas (Figuras 4.11 d, 4.12 d, 4.13 c-e, e 4.14 c-e).

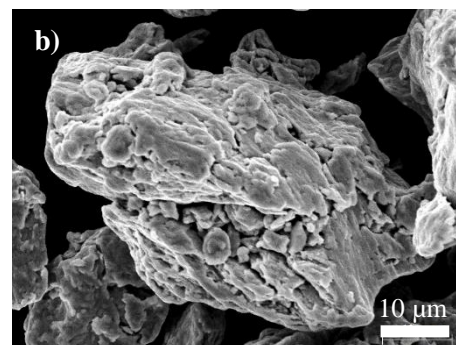
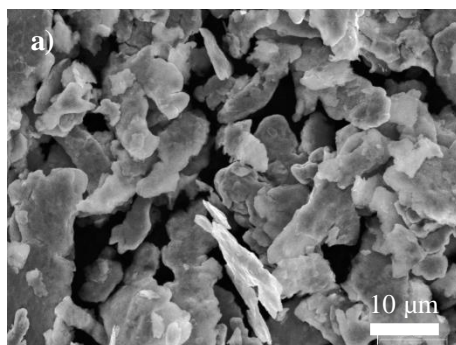


Figura **Error! No text of specified style in document..18** – Imagem de baixa ampliação em eletrões secundários de pós de Cu-G moídos a seco: (a) Cu-G-Seco_1h, (b) Cu-G-Seco_2h, (c) Cu-G-Seco_4h, (d) Cu-G-Seco_8h, (e) Cu-G-Seco_16h.

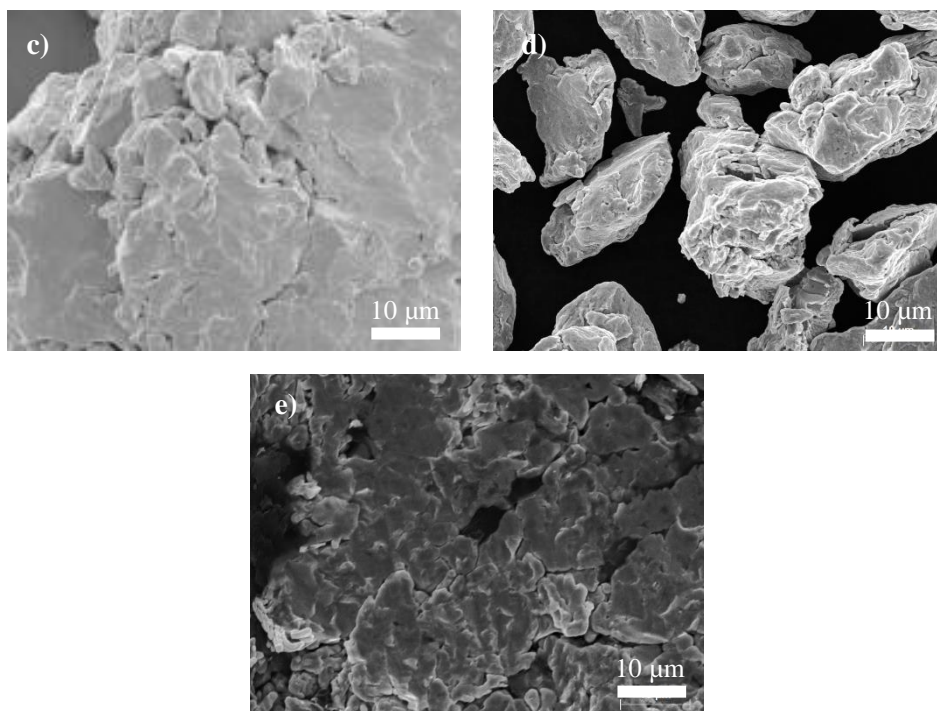


Figura **Error! No text of specified style in document..19** (*continuação*)– Imagem de baixa ampliação em eletrões secundários de pós de Cu-G moídos a seco: (a) Cu-G-Seco_1h, (b) Cu-G-Seco_2h, (c) Cu-G-Seco_4h, (d) Cu-G-Seco_8h, (e) Cu-G-Seco_16h.

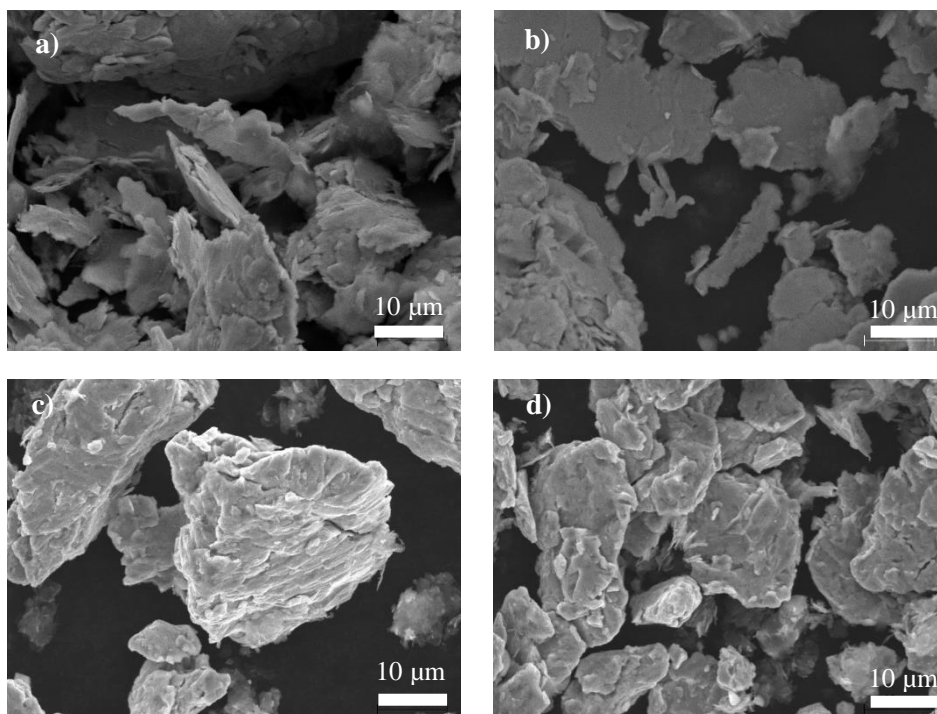


Figura **Error! No text of specified style in document.**20 – Imagem de baixa ampliação em eletrões secundários de pós de Cu-G moídos com isopropanol: (a) Cu-G-PCA_1h, (b) Cu-G-PCA_2h, (c) Cu-G-PCA_4h, (d) Cu-G-PCA_8h, (e) Cu-G-PCA_16h.

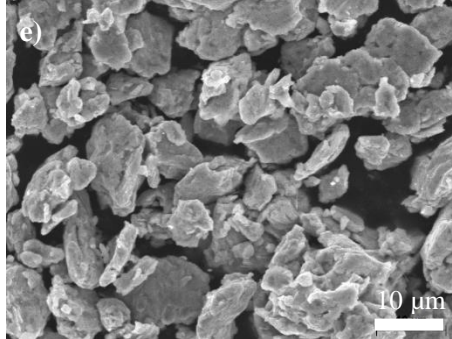
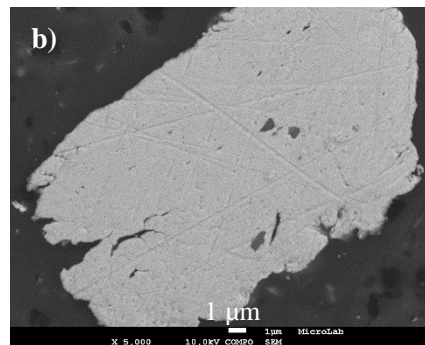
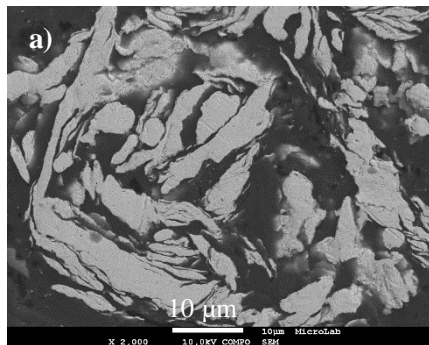


Figura **Error! No text of specified style in document.**21 (*continuação*)– Imagem de baixa ampliação em eletrões secundários de pós de Cu-G moídos com isopropanol: (a) Cu-G-PCA_1h, (b) Cu-G-PCA_2h, (c) Cu-G-PCA_4h, (d) Cu-G-PCA_8h, (e) Cu-G-PCA_16h.

A presença de grafite provocou uma aceleração da cinética de moagem dos pós metálicos, uma vez que a deformação localizada provocada pela presença de partículas de segunda fase acelera o encruamento, levando a uma maior eficácia do processo de fratura [103]. Além disso, espera-se que as partículas de compósito formadas, duras e frágeis, atuem como agentes de moagem adicionais, reduzindo o tempo de moagem necessário para alcançar o estado estacionário [103]. Todo o processo de moagem mecânica foi assim concluído num tempo menor, relativamente aos sistemas Cu-Seco e Cu-PCA, com diminuição significativa de tamanho de partícula a partir de 8 h de moagem.



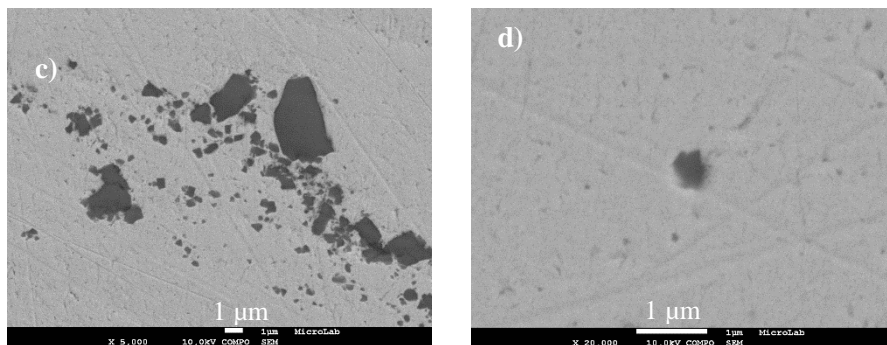


Figura **Error! No text of specified style in document..22** – Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras polidas de Cu-G-Seco: (a) Cu-G-Seco_1h, (b) Cu-G-Seco_2h, (c) Cu-G-Seco_4h, (d) Cu-G-Seco_8h, (e) Cu-G-Seco_16h.

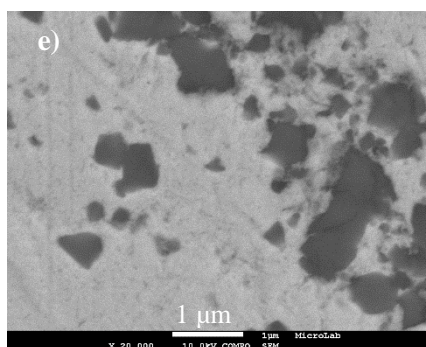
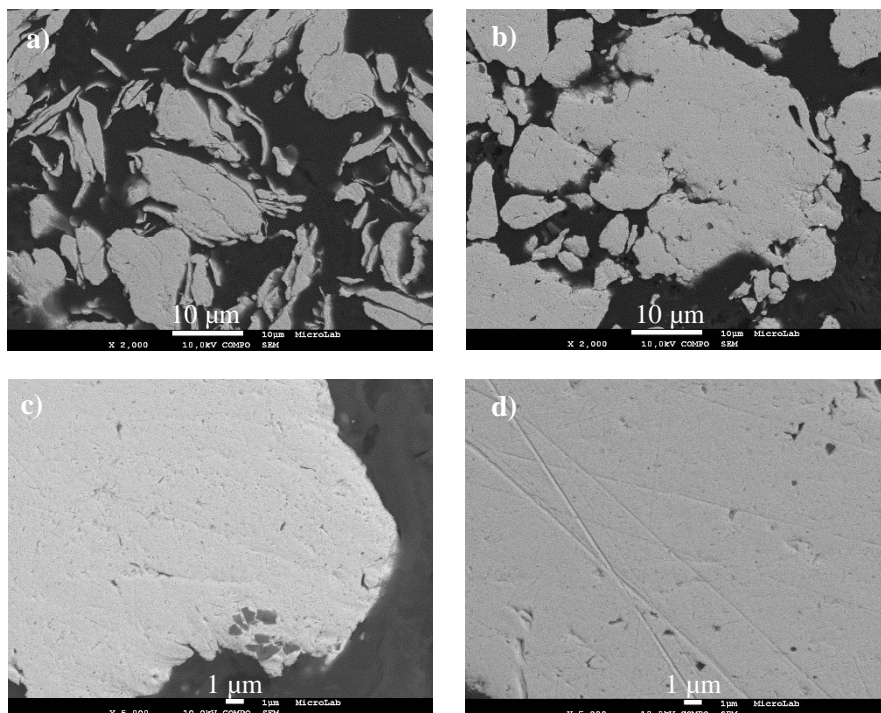


Figura **Error! No text of specified style in document..23** (*continuação*)– Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras polidas de Cu-G-Seco: (a) Cu-G-Seco_1h, (b) Cu-G-Seco_2h, (c) Cu-G-Seco_4h, (d) Cu-G-Seco_8h, (e) Cu-G-Seco_16h.



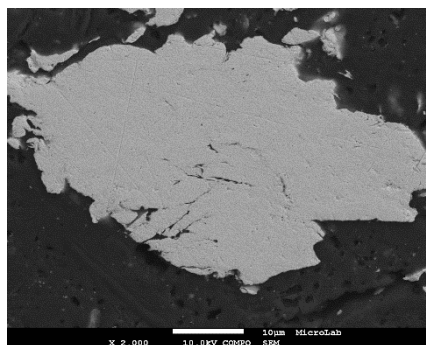


Figura **Error! No text of specified style in document.**24 - Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras polidas de Cu-G-PCA: (a) Cu-G-PCA_1h, (b) Cu-G-PCA_2h, (c) Cu-G-PCA_4h, (d) Cu-G-PCA_8h, (e) Cu-G-PCA_16h.

Verificou-se que as partículas do sistema Cu-G seco apresentaram morfologia lamelar, com predominância de partículas deformadas e soldadas logo após primeira hora de moagem (Figuras 4.13 a-e e Figura 4.14 a-e). Os limites interfaciais devido à soldadura são visíveis e as partículas lamelares aglomeram-se aleatoriamente. Aparentemente, o mecanismo de fratura surge após 4 horas de moagem. Observa-se o mesmo no sistema Cu-G com PCA, mas de uma forma menos acentuada (Figuras 4.13 a e 4.14 a): neste sistema, a fratura foi observada para tempos menores, levando à diminuição do tamanho de partícula e ao seu refinamento, uma vez que o PCA impediu a aglomeração de partículas. Verificou-se também, tanto no sistema seco como no húmido, a presença de partículas de pó contendo nanopartículas distribuídas na matriz de cobre após as 16 horas de moagem (Figuras 4.13e e 4.14e, respetivamente). É também de referir que, em ambos os sistemas, foi identificada alumina proveniente do meio de moagem: a alumina removida da cuba por desgaste ou impacto fica livre no sistema e pode ser incorporada na matriz de cobre, aumentando a quantidade total de partículas de reforço dispersas. Além disso, a moagem diminuiu continuamente o tamanho das partículas de alumina livres, gerando

uma distribuição espacial cada vez mais homogênea de partículas mais finas. No entanto, para tempos de moagens acima de 8 h a quantidade de alumina introduzida no sistema foi aparentemente mais elevada e uma quantidade significativa de partículas de alumina com dimensão micrométrica permaneceu entre os pós de cobre. Novamente, verificou-se que no sistema Cu-G-PCA este desgaste foi menos acentuado, pois o PCA funciona como lubrificante.

A contaminação decorrente do meio de moagem é uma desvantagem comum da moagem mecânica, e espera-se que o nível de impurezas aumente com a energia e o tempo de moagem [86]. No presente estudo a alumina desgastada parece ter sido totalmente incorporada no compósito produzido, exceto para 16 h de moagem. Neste caso, pode observar-se uma quantidade significativa de alumina micrométrica que não foi incorporada na matriz de cobre, em ambos os sistemas.

A Figura 4.15 a mostra a variação do tamanho de partícula (d_{50}) com o tempo de moagem para os sistemas Cu-G-Seco e Cu-G-PCA. Observou-se que, durante as primeiras 4 h de moagem, o valor de d_{50} para o pó Cu-G-Seco sofreu um ligeiro aumento (de 46,5 para 64,3 μm , i.e.), sugerindo soldadura limitada no sistema para tempos superiores a este. Após 4 horas, d_{50} aumenta de $\sim 64,3$ para 77,8 μm devido à soldadura das partículas, sendo que após 8 h de moagem, decresce para $\sim 54,09$ μm em resultado do mecanismo de fratura. Este valor é cerca de 70 % superior ao tamanho de partícula inicial do cobre tal como fornecido.

Para os pós de Cu-G-PCA, o tamanho de partícula nas primeiras 8 horas aumentou menos do que no sistema seco, diminuindo para valores de tempo superiores à 8 h até ao valor mínimo de 17.1 μm após 16 h de moagem (47 % inferior ao tamanho inicial do cobre tal-qual). Neste caso, verifica-se a predominância do mecanismo de fratura, sendo que na moagem a seco ocorre aglomeração dos pós com o consequente aumento de tamanho de partícula. A comparação da evolução dos valores de d_{50} com o tempo de moagem, para os sistemas Cu-G-Seco e Cu-G-PCA, sugere que a redução de tamanho de partícula foi menos efetiva na moagem a seco, apresentando os dois sistemas, um perfil equivalente a partir das 8 h de moagem. Como resultado, a distribuição do tamanho das partículas de pó (*size span*) (4.1), a partir das 8 h de moagem, é bastante semelhante para os dois sistemas (Figura 4.19 b).

$$\text{Size span} = \frac{(d_{90} - d_{10})}{d_{50}} \quad 4.1$$

Os parâmetros d_{10} e d_{90} estão relacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10 % e 90 %, respetivamente, enquanto que, o parâmetro d_{50} está relacionado à mediana da distribuição e corresponde ao diâmetro médio de partícula.

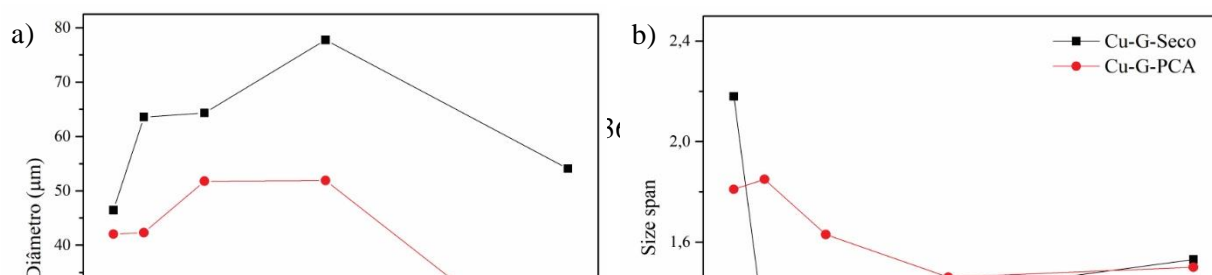


Figura **Error! No text of specified style in document.** 25 – a) Variação do tamanho de partícula (d50) com o tempo de moagem, para os sistemas Cu-G-Seco e Cu-G-PCA e b) Distribuição do tamanho de partícula (size spam) ao longo do tempo de moagem, para os sistemas Cu-G-Seco e do Cu-G-PCA.

Tal como o álcool isopropílico, a grafite parece funcionar localmente como “agente de controle de processo” (PCA), impedindo a soldadura e aglomeração das partículas de pó durante a moagem. Este resultado está em concordância com resultados obtidos por outros autores [115]. Por esta razão, o efeito de soldadura é muito mais rápido no sistema húmido do que no sistema seco. Quer o efeito lubrificante da grafite como o do agente de controlo de processo utilizado (álcool isopropílico), impedem a soldadura para baixos valores de tempo de moagem, o que parece indicar uma vantagem na utilização do sistema Cu-G-PCA relativamente a Cu-G-Seco.

De posse dos dados de difração de raios X (Figura 4.16 a e b) foi feito o refinamento dos parâmetros estruturais, sendo possível assim, determinar o tamanho das cristalites de cobre para todos os planos cristalográficos usando a equação de Scherrer. Nas figuras observam-se mudanças no padrão da reflexão do cobre (200), e, conseqüentemente, na evolução do tamanho da cristalite do cobre ao longo do tempo de moagem. Verifica-se que ambos os sistemas apresentaram valores inferiores de intensidade do pico (200) relativamente ao do cobre fornecido. O valor mínimo de intensidade do pico é atingido com 16 e 8 h de moagem para o Cu-G-Seco e Cu-G-PCA, respetivamente. Utilizando os valores da largura a meia altura do pico (200), calculou-se o tamanho de cristalite (D) para os vários tempos de moagem pelo método Scherrer. Obtiveram-se os valores mínimos de $D = 18,1$ nm para 8 h de moagem para o Cu-G-Seco e de $D = 19,7$ nm para 16 h de moagem para o Cu-G-PCA. Por comparação com o tamanho de cristalite do cobre tal-qual fornecido obtido pelo mesmo método (45 nm), verifica-se que o sistema Cu-G-Seco apresenta uma redução de 60 % no tamanho de cristalite, e o sistema Cu-G-PCA uma redução de 56 %. A tabela 4.2 mostram as mudanças ocorridas durante a moagem mecânica no padrão da reflexão de cobre nos sistemas Cu-G-Seco e Cu-G-PCA.

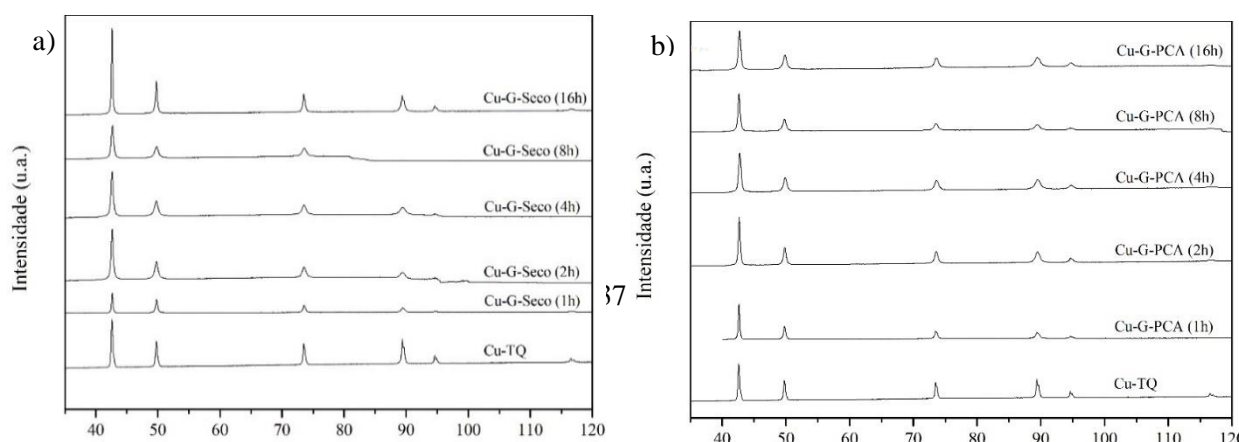


Figura **Error! No text of specified style in document..26** – Mudanças na forma e na intensidade do pico (200) do cobre com o tempo de moagem nos sistemas a) Cu-G-Seco e b) Cu-G-PCA.

Tabela **Error! No text of specified style in document..2**
- Valores de posição do pico (200) do cobre para os sistemas Cu-G-Seco e Cu-G-PCA

Tempo (h)	Cu-G-Seco	Cu-G-PCA
	2 θ (°)	2 θ (°)
0	49,74	49,74
1	49,78	49,74
2	49,78	49,82
4	49,74	49,86
8	49,82	49,74
16	49,74	49,82

Procedeu-se também ao estudo da modificação da estrutura da grafite com o tempo de moagem, através da análise dos espectros Raman dos pós de Cu-G em função do tempo de moagem (Figuras. 4.17 e 4.18, respetivamente para o sistema seco e com PCA), e sua comparação com o espectro Raman do pó de grafite tal-qual fornecido. As bandas D e G da grafite ficam a 1342 e 1568 cm^{-1} , respetivamente, e estão relacionados com a vibração da ligação C-C sp^2 . O pico G reflete o grau de simetria da rede cristalina e relaciona-se com a distância entre defeitos pontuais na rede de carbono [100,104]. O pico D aparece exclusivamente na grafite policristalina, e está relacionado com a presença de defeitos de limite da rede cristalina.

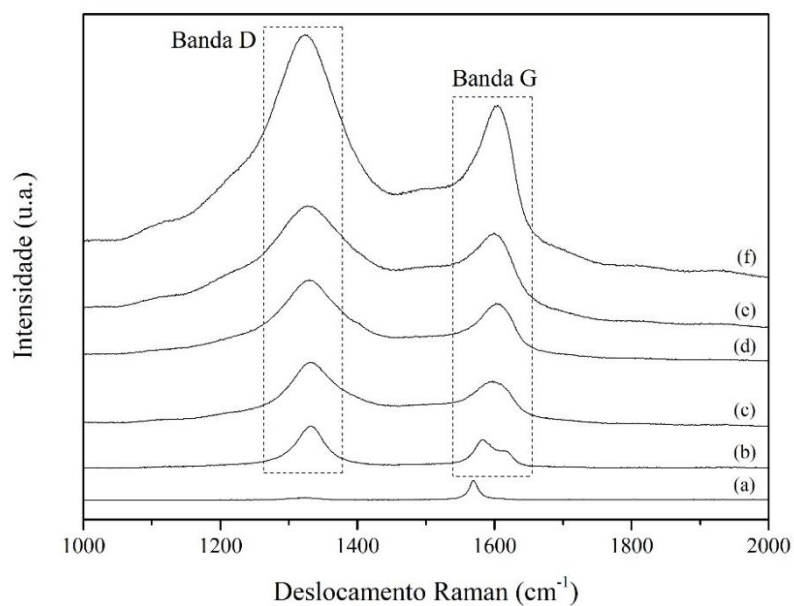


Figura **Error! No text of specified style in document.**27- Evolução dos espectros de Raman de pós Cu-G-Seco em função do tempo de moagem: (a) Cu tal-qual fornecido, (b) Cu-G-Seco 1h, (c) Cu-G-Seco 2h, (d) Cu-G-Seco 4h, (e) Cu-G-Seco 8h e (f) Cu-G-Seco 16h.

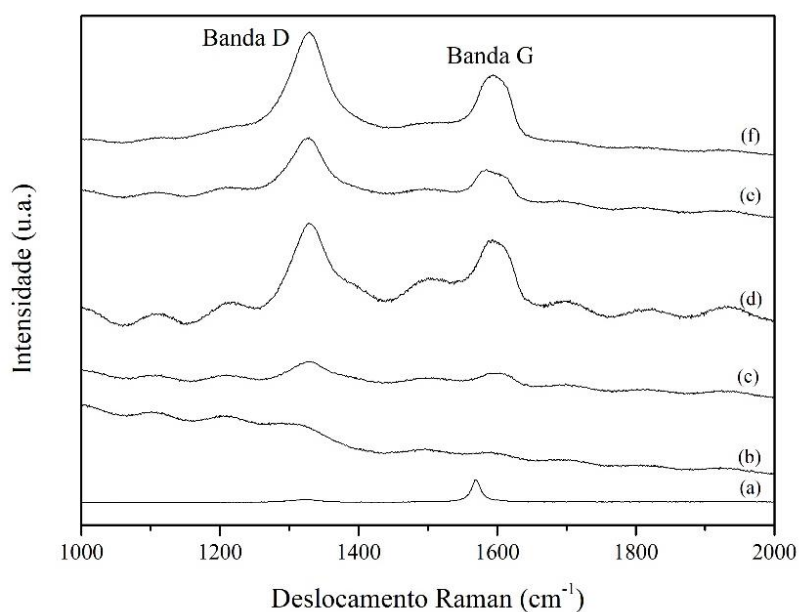


Figura **Error! No text of specified style in document.**28 - Evolução dos espectros de Raman de pós Cu-G-PCA em função do tempo de moagem: (a) Cu tal-qual fornecido, (b) Cu-G-PCA 1h, (c) Cu-G-PCA 2h, (d) Cu-G-PCA 4h, (e) Cu-G-PCA 8h e (f) Cu-G-PCA 16h.

O mesmo perfil do pico D esteve presente ao longo da moagem. Com o aumento do tempo de moagem, aumenta a intensidade de ambos os picos (Figura 4.19), D e G, e o seu máximo desloca-se para números de onda maiores (Figura 4.20). Verifica-se também o aumento da intensidade relativa do pico de D em relação ao pico G (Figura 4.21).

A distinção entre nanopartículas de alumina (provenientes de contaminação) e de grafite não foi possível por observação em modo de elétrons retrodifundidos, por insuficiência de contraste nas imagens. No entanto, a razão entre a intensidade (I_D/I_G) e entre a área (A_D/A_G) dos picos D e G nos espectros Raman indicam a redução da grafite à escala nanométrica (Figura 4.19). Enquanto (I_D/I_G) varia inversamente com o tamanho médio das cristalites na direção do plano (200) [104], a razão (A_D/A_G) representa informação combinada sobre a presença de defeitos de tamanho não pontual (pico D) e de defeitos pontuais (pico G), ou seja, defeitos totais [100]. No presente estudo, verificou-se que a razão I_D/I_G permanece praticamente constante entre 1 e 4 h de moagem a seco, enquanto na moagem com PCA verifica-se uma ligeira diminuição nesse mesmo período de moagem. A partir das 4 h, I_D/I_G diminui ligeiramente para o sistema seco e aumenta para o sistema com PCA (Figura 4.23), indicando que, para tempos de moagem acima de 4 hora, a incidência de defeitos caracterizados pelo pico D é maior que a incidência de defeitos pontuais (pico G) no sistema húmido e, no sistema seco, os defeitos pontuais são mais presentes que os demais defeitos. Quanto à razão de áreas, verifica-se uma diminuição para ambos os sistemas até às 4 h de moagem. Entre as 4 e 8 h A_D/A_G aumenta para ambos os sistemas, sugerindo destruição crescente da rede cristalina. A amorfização parcial surge, no entanto, mais tardiamente no sistema seco com o alargamento do pico G a partir das 8 h, enquanto esta começa mais cedo no sistema com PCA (a partir das 4h). Essa tendência constata-se pela posição dos picos D e G (Figuras 4.20 e 4.21).

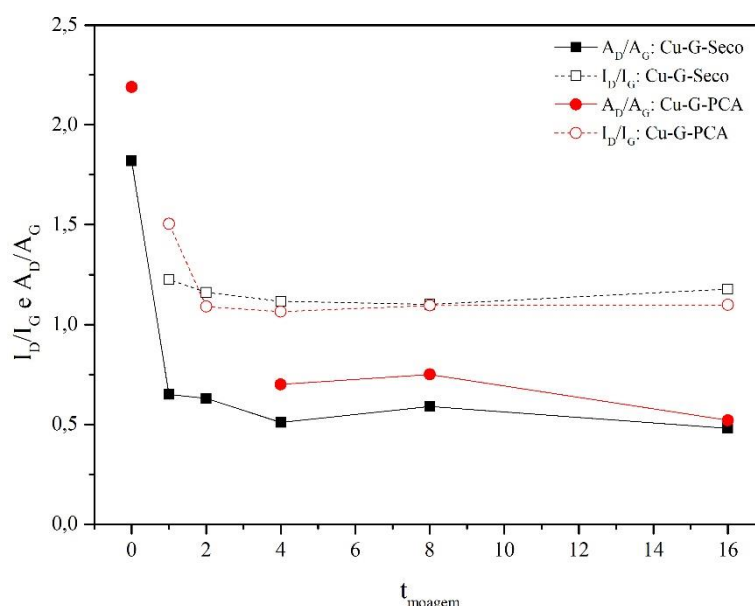


Figura Error! No text of specified style in document..29 - Relação entre os picos D e G nos sistemas Cu-G-Seco e Cu-G-PCA.

No global, estes resultados parecem indicar que o tempo de 4 h de moagem é um limite adequado para o processamento dos sistemas Cu-G-Seco e Cu-G-PCA por MA, permitindo distribuições uniformes dos tamanhos de partícula, enquanto aproveita eficazmente a proporção da grafite, antes que ocorra degradação mecânica excessiva da estrutura da grafite e contaminação com alumina.

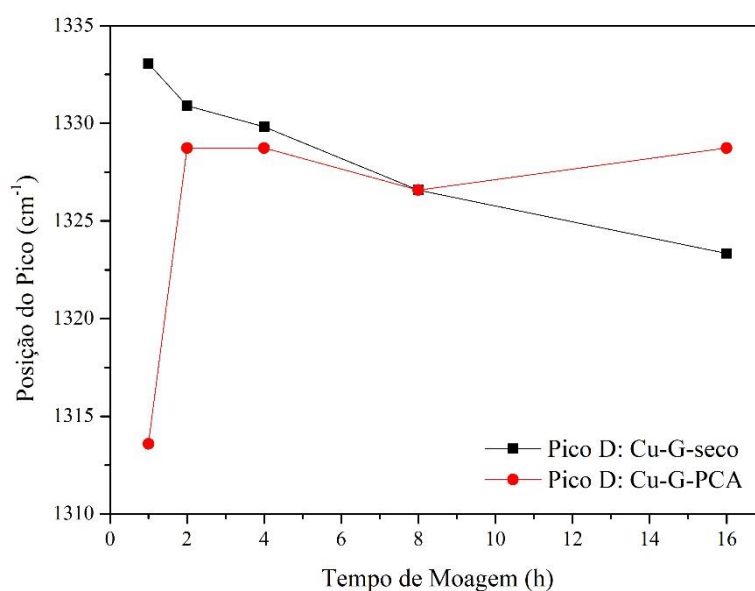


Figura **Error! No text of specified style in document..30** - Variação da posição do máximo do pico D nos sistemas Cu-G-Seco e Cu-G-PCA com o tempo de moagem.

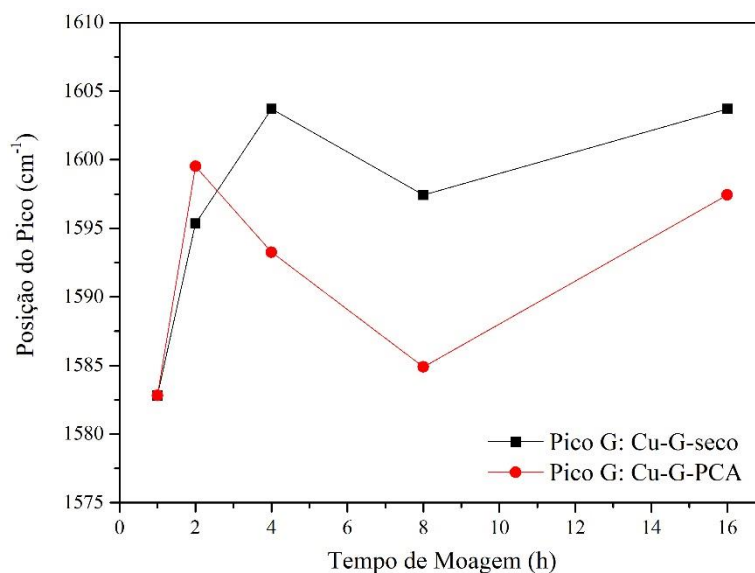


Figura **Error! No text of specified style in document..31** – Variação da posição do máximo do pico G nos sistemas Cu-G-Seco e Cu-G-PCA com o tempo de moagem.

Usando o procedimento empírico descrito por [104], determinou-se um tamanho médio das cristalites de carbono de aproximadamente 7 nm, em boa concordância com os resultados de outros autores [105]. Para períodos de moagem mais longos, a intensidade relativa dos picos diminuiu, o que além de contribuir para a ampliação do pico do G, tem sido relacionado ao transtorno estrutural e corresponde a estágios iniciais de amorfização da grafite [104].

Procedeu-se adicionalmente ao estudo da microdureza Vickers dos pós produzidos. No sistema Cu-G-Seco o número de dureza Vickers aumenta com o tempo de moagem (Figura 4.22), espectavelmente em resultado do encruamento da matriz de cobre combinado com a dispersão de partículas de segunda fase de grafite. Não foi possível obter os valores de microdureza para o sistema Cu-G-PCA: a carga mínima disponível produziu neste sistema marcas de dureza de maior dimensão do que as pequenas partículas produzidas.

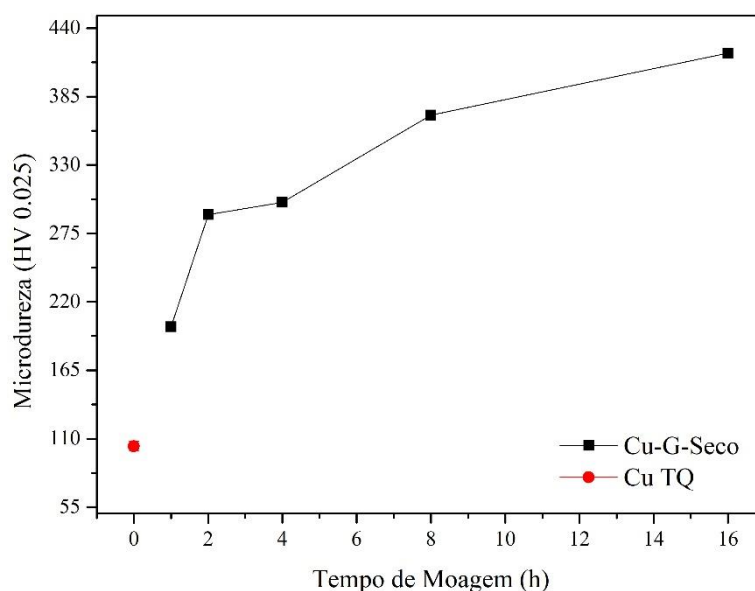


Figura **Error! No text of specified style in document..32** - Microdureza Vickers para o cobre e para o sistema Cu-G-Seco, ao longo do tempo de moagem.

4.4. Sistema Cobre-Nanotubos de carbono

Efetuuou-se um estudo semelhante para o sistema cobre-nanotubos de carbono (Cu-CNT), tanto a seco (Cu-CNT-Seco) como por via húmida (Cu-CNT-PCA). A evolução das características morfológicas e microestruturais dos pós Cu-CNT com o tempo de moagem é significativamente diferente quando se realizou moagem a seco e com PCA (Figuras 4.23 a 4.26), e também diferente do comportamento observado para as formulações Cu-Seco e Cu-PCA descritas na Secção 4.2. A moagem de lotes de Cu-CNT-Seco (Figuras 4.23 a) a e) e Figuras 4.25 a) a e)) resultou na deformação das

dendrites do cobre, com aumento de tamanho das partículas de pó, na primeira hora de moagem (Figura 4.23 a)).

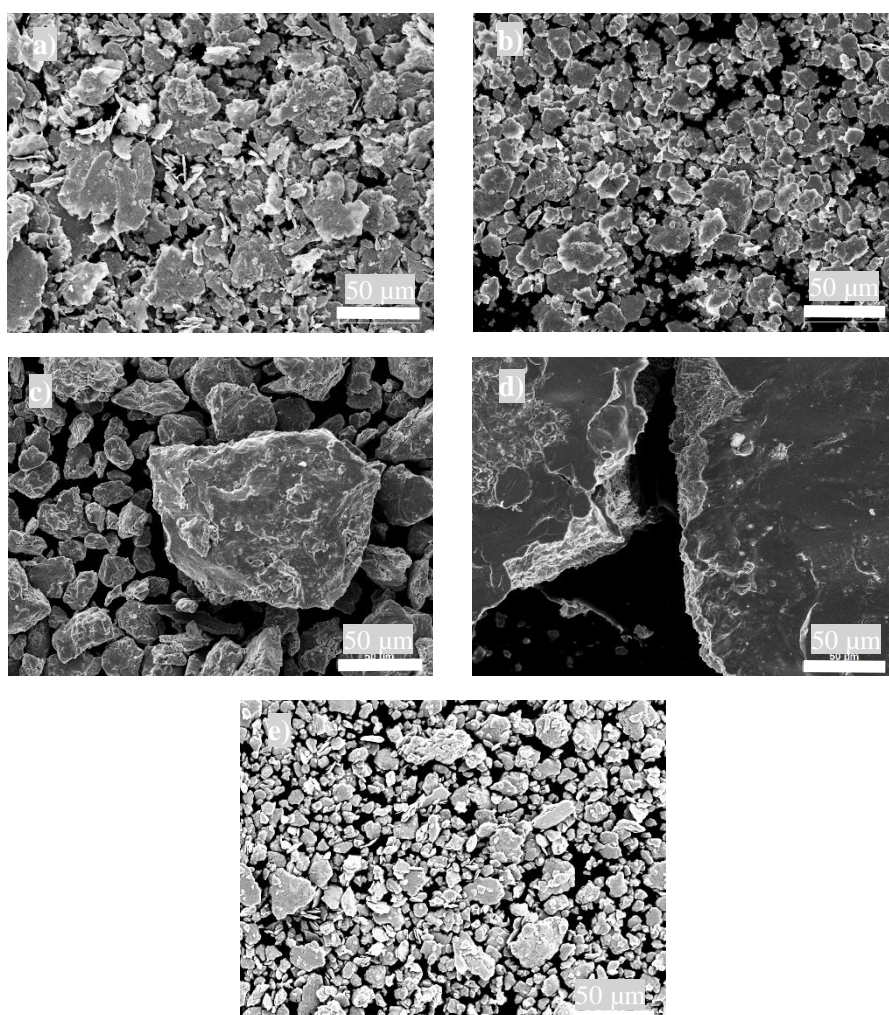


Figura **Error! No text of specified style in document..33** - Imagem de baixa ampliação em elétrons secundários de pós de Cu-CNT moídos a seco: (a) Cu-CNT_1h, (b) Cu-CNT_2h, (c) Cu-CNT_4h, (d) Cu-CNT_8h, (e) Cu-CNT_16h.

A fase de fratura começou durante a segunda hora de moagem, bem como a redução do tamanho das partículas de pó (Figura 4.23 b) e 4.25 b)). Isso assemelha-se ao comportamento dos lotes de Cu-PCA, embora o estágio de fratura se tenha tornado dominante em tempos muito superiores. Simultaneamente, a soldadura a frio das lamelas também progrediu, tanto pela nova união de lamelas individuais como por convolução de lamelas elementares nas camadas soldadas (Figuras 4.25 c) e d)), devido à soldadura aleatória. Isto resultou em pós cada vez mais equiaxiais e consideravelmente menores, embora contendo algumas partículas de grandes dimensões (Figura 4.23 e) e 4.25 e)).

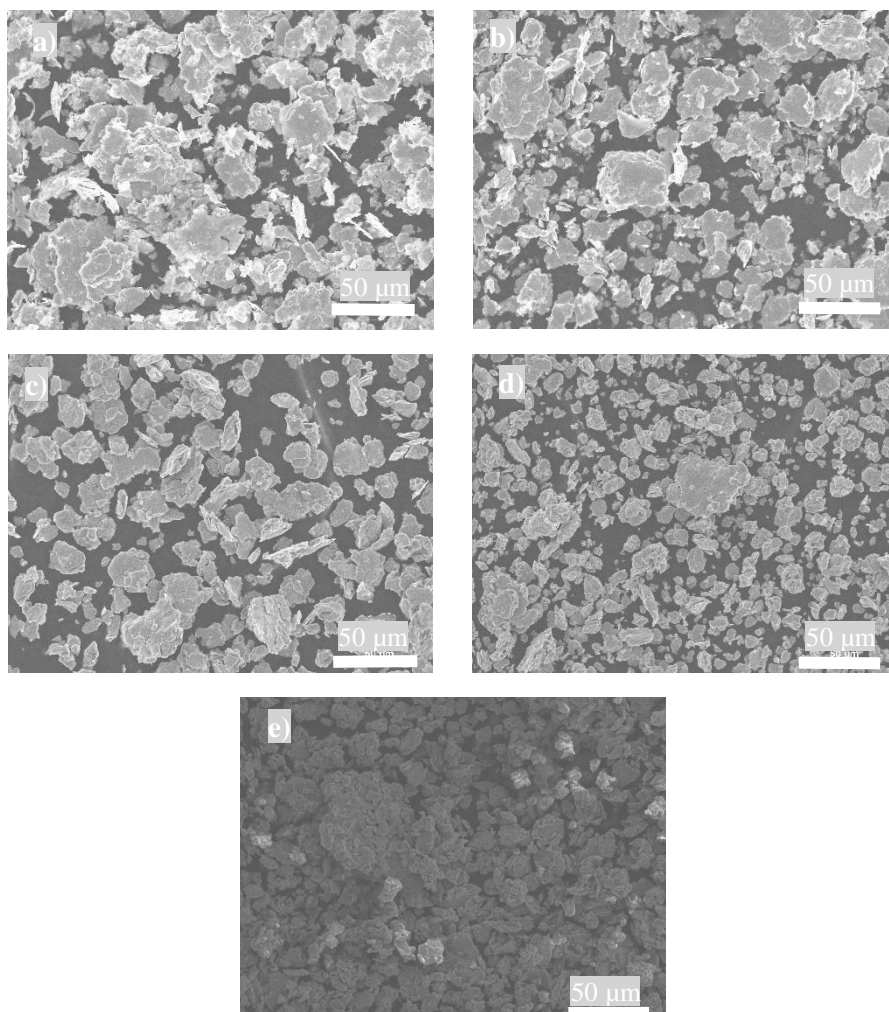


Figura **Error! No text of specified style in document..34** - Imagem de baixa ampliação em elétrons secundários de pós de Cu-CNT moídos com isopropanol: (a) Cu-CNT-PCA_1h, (b) Cu-CNT-PCA_2h, (c) Cu-CNT-PCA_4h, (d) Cu-CNT-PCA_8h, (e) Cu-CNT-PCA_16h.

Embora similar em relação à progressão do tamanho das partículas de pó, a morfologia do pó de sistemas Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA (Figuras 4.24 a) a e) e Figuras 4.26 a) a e)) evoluiu de forma diferente. Na ausência de PCA, os pós aparecem para adquirir forma de placa (em vez de equiaxial), o que vai ao encontro dos resultados obtidos por outros autores [25,106,107].

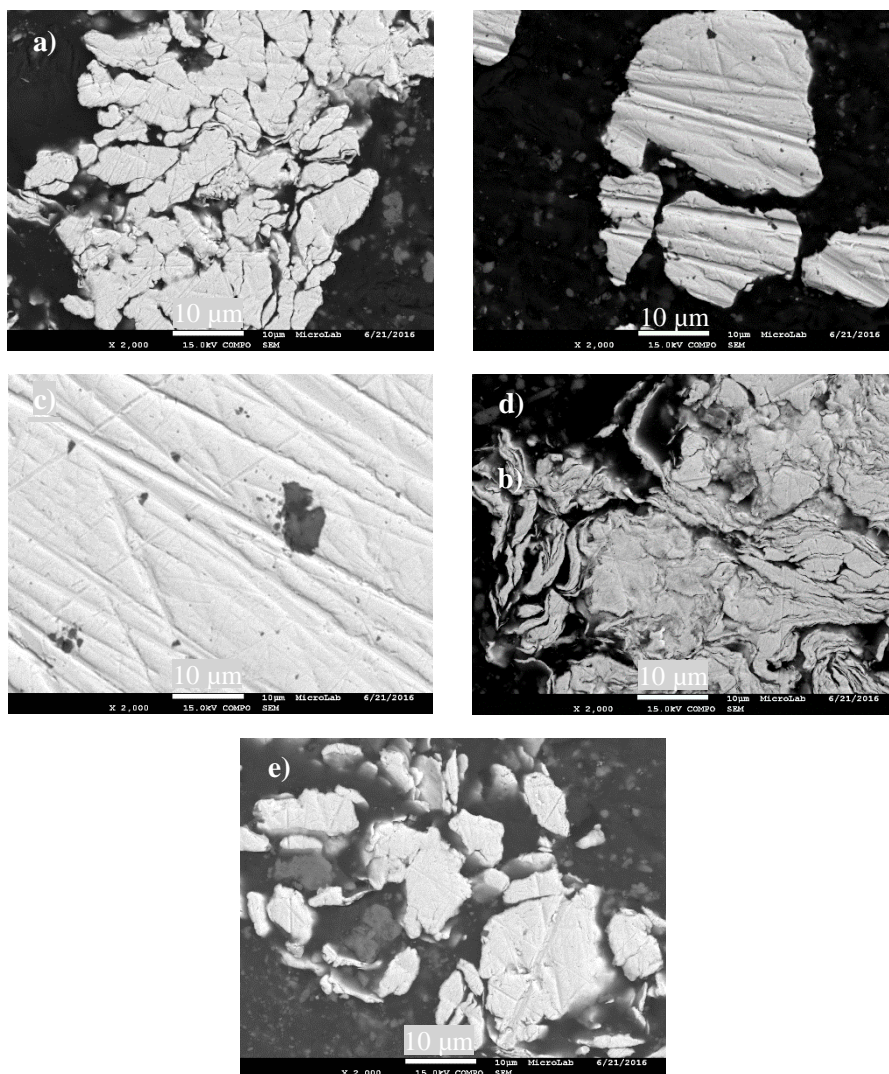


Figura **Error! No text of specified style in document.**35 - Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras polidas de Cu-CNT-Seco: (a) Cu-CNT-Seco_1h, (b) Cu-CNT-Seco_2h, (c) Cu-CNT-Seco_4h, (d) Cu-CNT-Seco_8h, (e) Cu-CNT-Seco_16h.

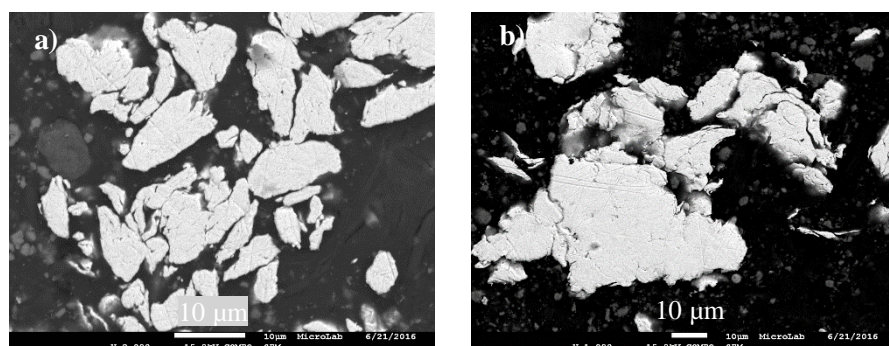


Figura **Error! No text of specified style in document.**36 - Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras polidas de Cu-CNT-PCA : (a) Cu-CNT-PCA_1h, (b) Cu-CNT-PCA_2h, (c) Cu-CNT-PCA_4h, (d) Cu-CNT-PCA_8h, (e) Cu-CNT-PCA_16h.

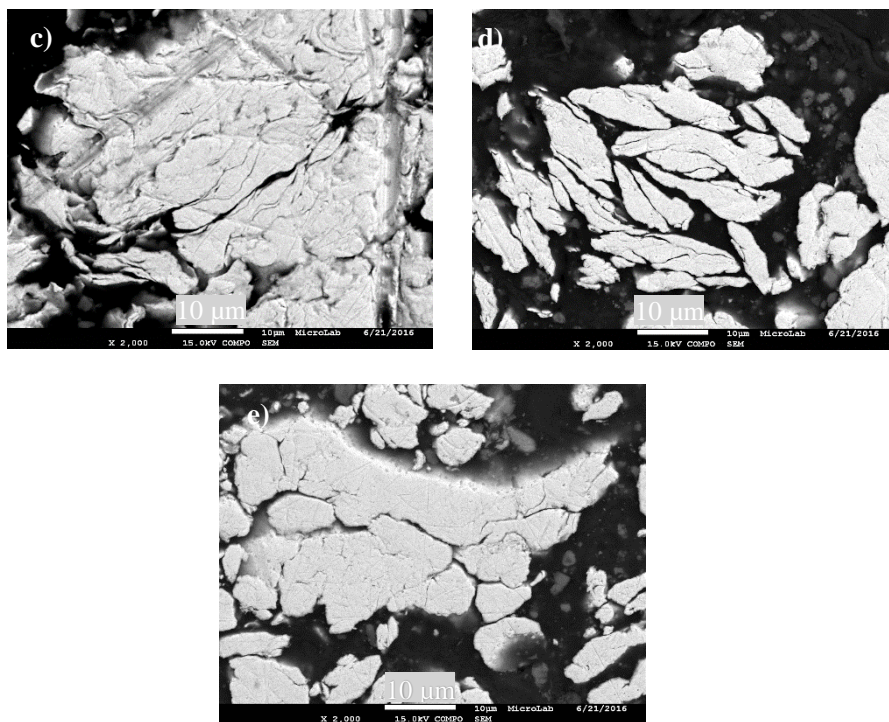


Figura **Error! No text of specified style in document..37** (continuação) - Imagens de elétrons retrodifundidos de amostras polidas de Cu-CNT-PCA : (a) Cu-CNT-PCA _1h, (b) Cu-CNT-PCA _2h, (c) Cu-CNT-PCA_4h, (d) Cu-CNT-PCA_8h, (e) Cu-CNT-PCA_16h.

A evolução geral da variação do tamanho de partícula ao longo do tempo foi bastante semelhante para sistemas seco e húmido (Figura 4.27). Não são apresentados os valores para todos os tempos de moagem, uma vez que a nível experimental não foi possível obtê-los. Para ambos os sistemas, o tamanho mínimo das partículas de pó foi alcançado após 2 horas de moagem, correspondendo a, aproximadamente, 22,46 μm e 23,63 μm , para os sistemas húmido e seco, respetivamente. Estes valores de d_{50} correspondem respetivamente a uma diminuição de 30,68 % e 27,07 % em relação ao diâmetro de partícula do pó de cobre fornecido. Após 16 h de moagem, o d_{50} aumentou, principalmente para Cu-CNT-Seco.

Esta situação é, provavelmente, um resultado de um maior grau de aglomeração de partículas na ausência de PCA, podendo concluir-se que os CNTs atuaram, aparentemente, como “agentes de controlo de processo”, similarmente ao álcool isopropílico. A ação lubrificante do CNT leva a uma má adesão entre o pó de cobre, impedindo a colagem e a soldadura a frio. Como resultado, o tamanho das partículas de pó e a distribuição do seu tamanho (Figura 4.27) são bastante semelhantes com ou sem adição de álcool isopropílico. Na secção anterior, verificou-se que a grafite também funciona como um “agente de controlo de processo”, mas, apesar desta ação é ainda necessária a presença de álcool isopropílico para evitar a aglomeração de cobre [36]. Este resultado sugere que os CNTs têm uma ação lubrificante mais poderosa em sistemas de pó de cobre do que a grafite.

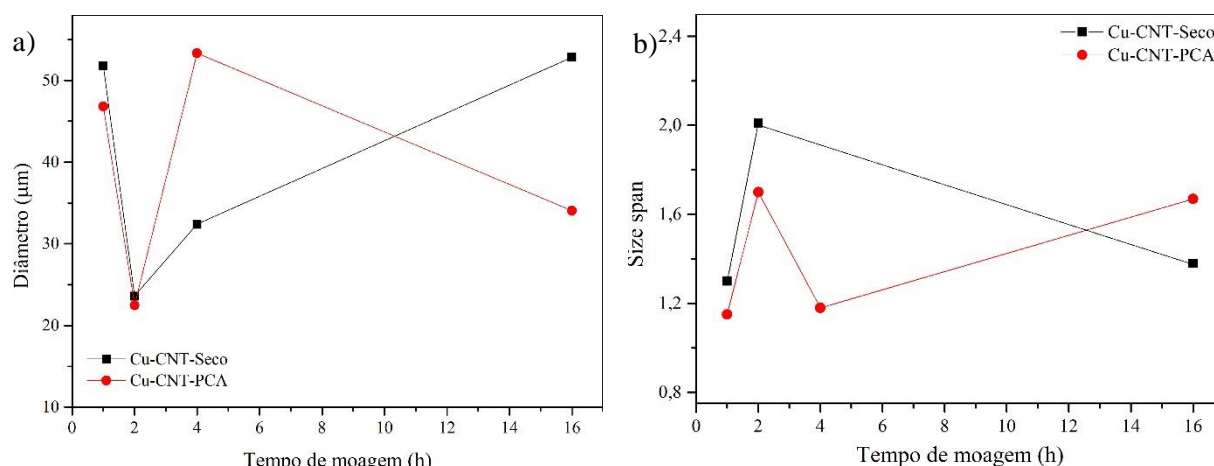


Figura **Error! No text of specified style in document..38** – a) Variação do tamanho de partícula (d_{50}) com o tempo de moagem, para os sistemas Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA e b) Distribuição do tamanho de partícula (size span) ao longo do tempo de moagem, para os sistemas Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA.

Em relação ao refinamento de cobre com o tempo de moagem, verificou-se que adicionalmente ao processo de redução de tamanho de pó global, a moagem também conduziu ao refinamento estrutural de cobre com o aumento do tempo de moagem. Independentemente da composição do sistema, o alargamento do pico (200) DRX total e a diminuição da intensidade de pico ocorreram durante a moagem mecânica do pó de cobre (Figura 4.28a e b, Tabela 4.3). Verifica-se que ambos os sistemas apresentam valores inferiores de intensidade do pico relativamente ao cobre fornecido, atingindo, ambos os sistemas, o valor mínimo às 16h de moagem. Utilizando os valores da largura a meia altura do pico (200), foi calculado o tamanho do cristalite para os vários tempos de moagem, pelo método Williamson-Hall, tendo-se obtido um valor mínimo de D de 15,9 nm para 4h de moagem para Cu-CNT-Seco e de 15,1 nm para 16h de moagem para o Cu-CNT-PCA. Por comparação com o tamanho de cristalite do cobre fornecido (45 nm), obtido pelo mesmo método, verifica-se que o sistema Cu-CNT-Seco apresenta uma redução de 65 %, e o sistema Cu-CNT-PCA, uma redução de 66 %.

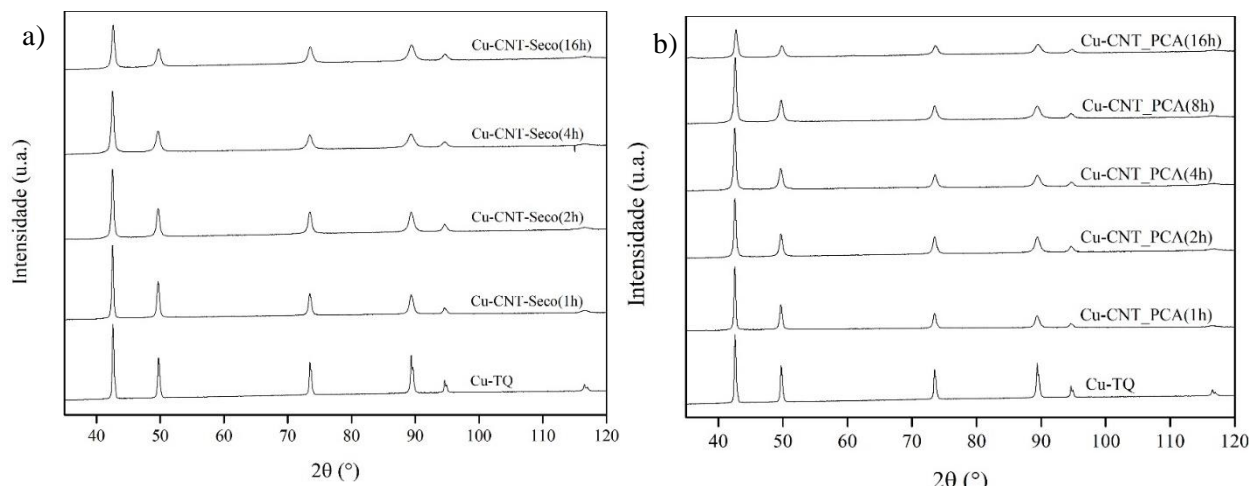


Figura **Error! No text of specified style in document..39** - Mudanças na forma e na intensidade do pico do cobre (200) com o tempo de moagem nos sistemas a) Cu-CNT-Seco e b) Cu-CNT-PCA.

Tabela **Error! No text of specified style in document.**3 - Valores da posição do pico do cobre (200) para o Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA.

Tempo (h)	Cu-CNT-Seco	Cu-CNT-PCA
	2 θ (°)	2 θ (°)
0	49,74	49,74
1	49,66	49,66
2	49,66	49,7
4	49,66	49,66
8		49,74
16	49,74	49,82

Em relação à incorporação e modificação de CNT com o aumento de tempo de moagem, verificou-se que a presença de CNTs nas formulações parece causar efeitos importantes relativamente à incorporação de partículas de segunda fase. Nos sistemas Cu-Seco e Cu-PCA estão presentes quantidades significativas de detritos de alumina, procedentes da cuba de moagem, tanto entre os pós de cobre como incorporados no compósito (conforme apresentado no ponto 4.1.2). Embora esta contaminação possa reforçar até um certo ponto, as propriedades mecânicas do compósito [86], espera-se que a falta de controlo sobre a quantidade e dimensão das partículas de alumina origine redução das propriedades de transporte elétrico e térmico do cobre, assim como diminuir a sua tenacidade à fratura [107]. Quando os CNT estão presentes, a alumina micrométrica é maioritariamente distribuída entre os pós de cobre (Figura 4.25 e)), sendo muito escassa no interior dos pós compósitos. Pode concluir-se que ambos os sistemas, Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA, contêm nanopartículas distribuídas homogeneamente no cobre (Figuras 4.25 e) e 4.26 e)), mas que, o principal desafio da dispersão eficiente do reforço de CNT na matriz de metal foi conseguido, uma vez que não são visíveis grãos à escala micrométrica.

Os resultados da espectroscopia Raman indicam claramente a presença de CNTs na matriz de cobre, nos sistemas Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA (Figuras 4.29 e 4.30). Nos espectros Raman de todos os materiais de carbono [108], as características mais proeminentes nos CNT IM6 moídos são os picos G (em torno de 1570 cm⁻¹) e D (cerca de 1340 cm⁻¹). A comparação dos espectros Raman dos compósitos de CNT e CNT tal-qual fornecidos, permite avaliar a extensão dos defeitos introduzidos pela moagem dos nanotubos ao longo do tempo, que se esperam prejudiciais para o efeito de reforço.

Comportamentos diferentes ocorreram até às 8 horas dependendo da presença de álcool isopropílico. Para Cu-CNT-PCA, I_D/I_G aumentou continuamente durante as primeiras 8 horas, o que indica que o comprimento de CNT diminuiu de forma constante. A A_D/A_G permaneceu aproximadamente constante até às 8 horas, e a partir desse tempo começou a aumentar. Até então a

energia de moagem provavelmente foi usada nos nanotubos para o seu desenrolamento e corte, ao invés de destruir a simetria da rede de carbono. Adicionalmente a 4 horas de moagem, o pico G alargou-se (Figura 4.31), que juntamente com o deslocamento de pico de G para 1600 cm^{-1} tem sido relacionado com estádios iniciais de amorfização de carbono (Tuinstra, 1970). Para Cu-CNT-Seco, tanto a I_D/I_G como a A_D/A_G diminuem a partir das 8 h, indicando que tanto o comprimento do tubo como a rede cristalina estão a ser destruídos. No entanto, a amorfização parece ocorrer mais tarde no caso do Cu-CNT-PCA, uma vez que se verifica o alargamento mais suave do pico G (Figura 4.30). A partir de 8 h, verificou-se um aumento dos valores de I_D/I_G e A_D/A_G para ambos os sistemas, sugerindo que começa a ocorrer uma maior destruição mecânica dos sistemas.

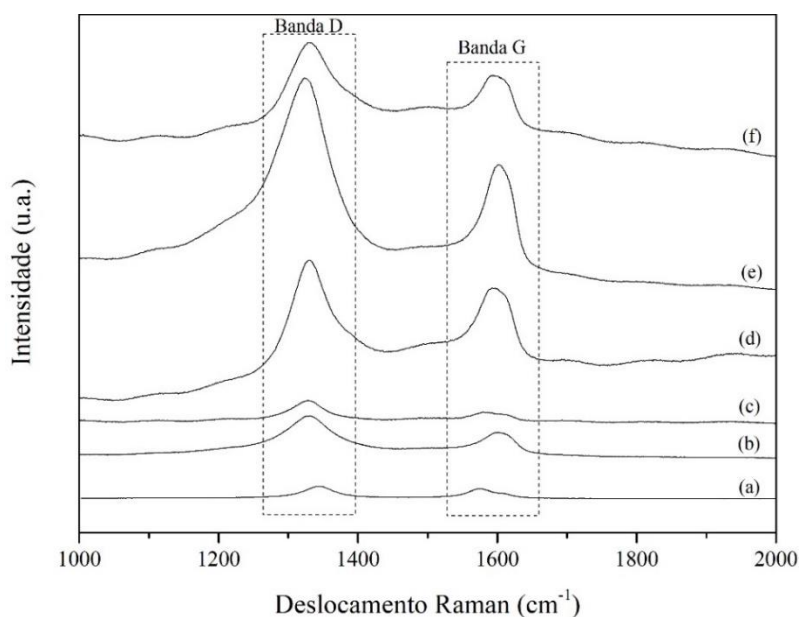


Figura **Error! No text of specified style in document..40** - Evolução dos espectros de Raman de pós Cu-CNT-Seco em função do tempo de moagem: (a) CNT-Seco, (b) Cu-CNT-Seco 1h, (c) Cu-CNT-Seco 2h, (d) Cu-CNT-Seco 4h, (e) Cu-CNT-Seco 8h e (f) Cu-CNT-Seco 16h.

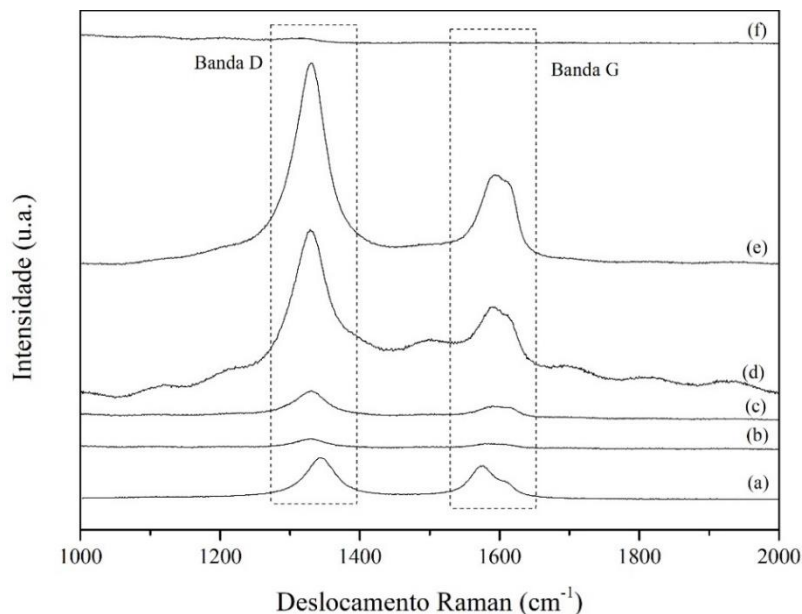


Figura **Error! No text of specified style in document..41** - Evolução dos espectros de Raman de pós Cu-CNT-PCA em função do tempo de moagem: (a) CNT-PCA, (b) Cu-CNT-PCA 1h, (c) Cu-CNT-PCA 2h, (d) Cu-CNT-PCA 4h, (e) Cu-CNT-PCA 8h e (f) Cu-CNT-PCA 16h.

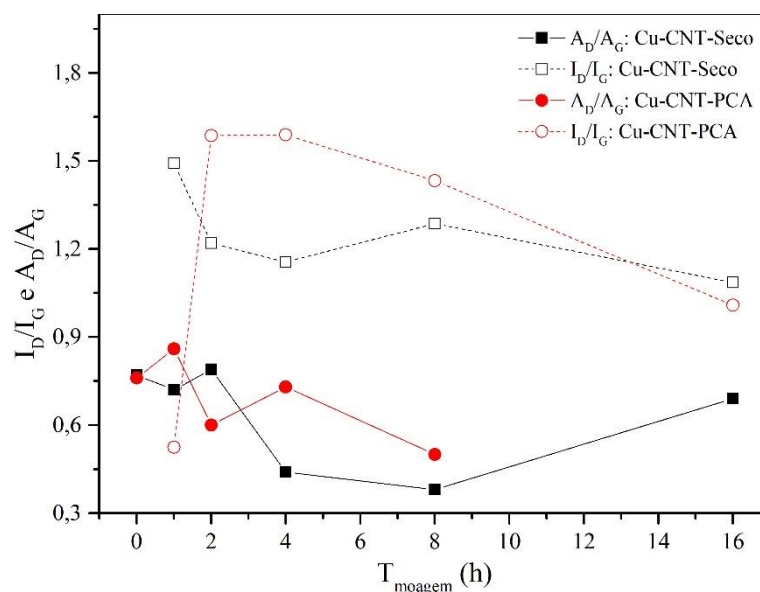


Figura **Error! No text of specified style in document..42** - Relação entre os picos D e G dos sistemas Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA.

Informações adicionais foram obtidas pela variação da posição do pico D durante a moagem [95], verificando-se que para o sistema Cu-CNT-PCA, a posição do pico foi mantida aproximadamente constante a $1328,4 \pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$, sugerindo que não ocorreu desaglomeração dos CNT. No entanto, durante a moagem a seco, a posição do pico D foi mantida aproximadamente constante apenas até às 4 horas, quando começou a deslocar-se para valores de número de onda mais baixos como resultado da desaglomeração (Figura 4.32 e 4.33).

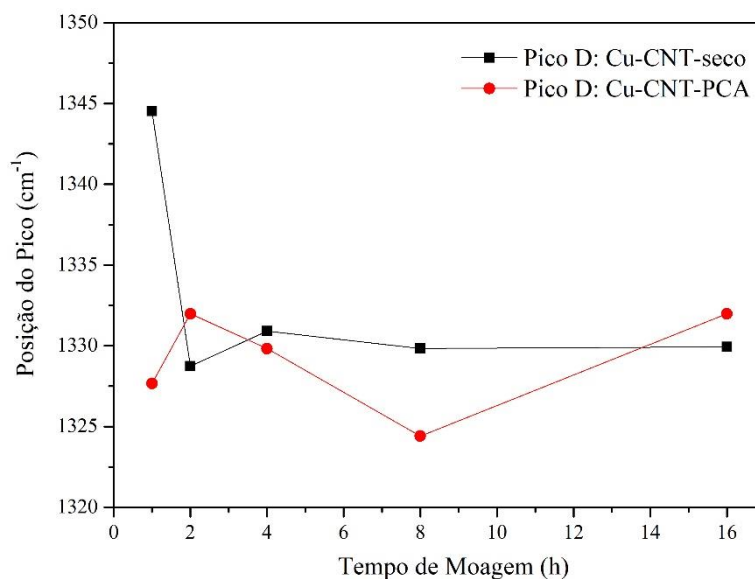


Figura **Error! No text of specified style in document..43** – Variação da posição do máximo do pico D nos sistemas Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA, com o tempo de moagem.

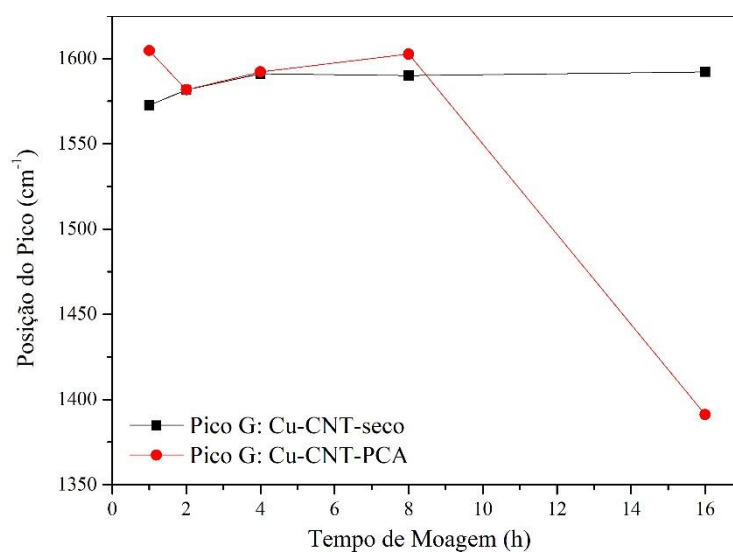


Figura **Error! No text of specified style in document..44** – Variação da posição do máximo do pico G nos sistemas Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA, com o tempo de moagem.

De um modo geral, estes resultados sugerem que o tempo moagem de 4 horas é um limite adequado para processamento de Cu-CNT-PCA e Cu-CNT-Seco por MA, permitindo distribuições uniformes, e um aproveitamento eficaz da proporção de CNT, antes de ocorrer degradação mecânica excessiva. Com o aumento do tempo de moagem, as novas superfícies lamelares criadas permitiram a soldadura a frio e o aumento do tamanho do pó nos estágios iniciais de moagem. Para tempos superiores,

a deformação plástica do pó dúctil conduz a endurecimento e fratura, com redução considerável das novas superfícies lamelares.

Em relação ao estudo da microdureza dos sistemas Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA (Figura 4.34) verifica-se que no sistema Cu-CNT-PCA, a microdureza apresenta valores superiores ao sistema Cu-CNT-Seco até às 4 h. Depois das 4 h de moagem, os valores de microdureza do sistema Cu-CNT-PCA mantiveram-se praticamente inalterados enquanto no sistema Cu-CNT-Seco houve um aumento da microdureza, que superou o sistema Cu-CNT-PCA, mantendo-se depois constante a partir das 8h de moagem.

Todos os resultados apresentados parecem indicar que o processamento por MM do sistema Cu-CNT-PCA para um tempo de moagem de 4h, permite obter um melhor compósito, em comparação com o sistema Cu-CNT-Seco, por apresentar: melhores características morfológicas e microestruturais, uma distribuição mais uniforme de tamanhos de partícula, um aproveitamento mais eficaz da proporção de CNT antes de ocorrer degradação mecânica excessiva, e o valor máximo de dureza desse sistema.

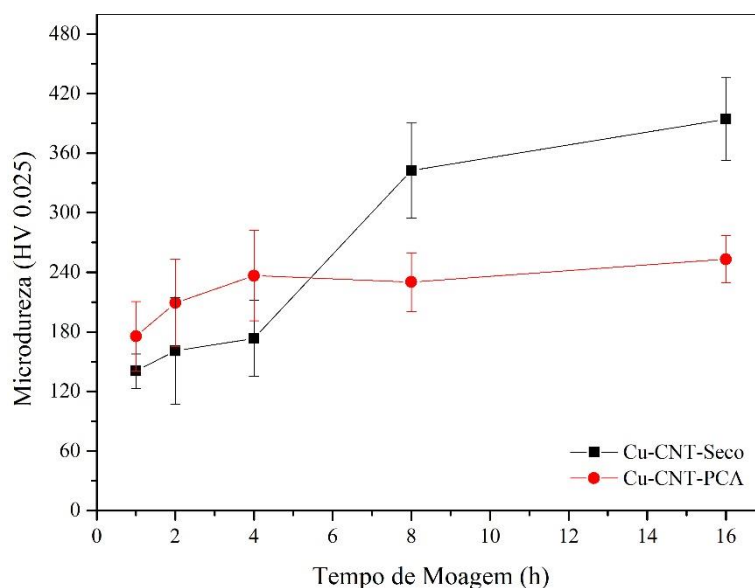


Figura **Error! No text of specified style in document.**45 - Microdureza Vickers para o cobre e para os sistemas Cu-CNT-Seco e Cu-CNT-PCA, ao longo do tempo de moagem.

4.5. Sistema Cobre-Grafeno

A MM da mistura de cobre-grafeno, tanto a seco como a húmido, resultou na produção de compósitos nanoestruturados de matriz de cobre. A evolução das características morfológicas e microestruturais dos pós de Cu-Gra com o tempo de moagem foi diferente quando a moagem é efetuada a seco ou por via húmida (com álcool isopropílico), e também foi diferente do comportamento observado

para as formulações Cu-Seco e Cu-PCA. A moagem de lotes secos de Cu-Gra (Figuras 4.35a a 4.35e) resultou em deformação dendrítica do cobre e deformação, com aumento de tamanho de pó na primeira hora. A fase de fratura começou logo nas primeiras horas de moagem, bem como a redução do tamanho do pó. Na moagem húmida (Cu-Gra-PCA) foi muito difícil identificar a fase de soldadura.

Embora similar em relação à progressão do tamanho do pó, a morfologia do Cu-Gra-Seco (Figuras 4.35a a 4.35e e 4.37a a 4.37e) e do Cu-Gra-PCA (Figuras 4.36a a 4.36e) evoluiu de forma diferente: na ausência de álcool isopropílico, os pós adquiriram forma de placa em vez de forma equiaxial, o que vai de encontro aos resultados obtidos por outros autores [25,106,107]. No sistema húmido, este efeito é muito mais ligeiro (Figuras 4.36a a 4.36e).

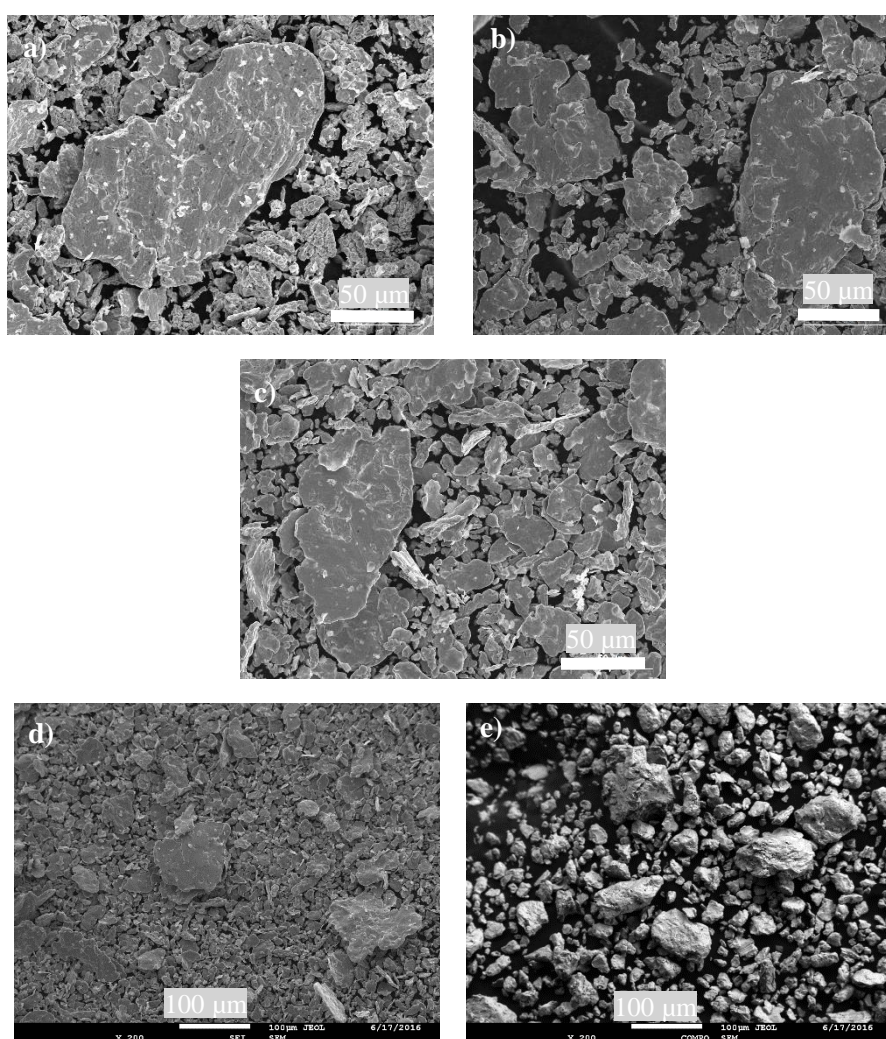


Figura **Error! No text of specified style in document..46** - Imagem de baixa ampliação em eletrões secundários de pós de Cu-Gra moídos a seco: (a) Cu-CNT-Gra_1h, (b) Cu-Gra_2h, (c) Cu-Gra_4h, (d) Cu-Gra_8h, (e) Cu-Gra_16h.

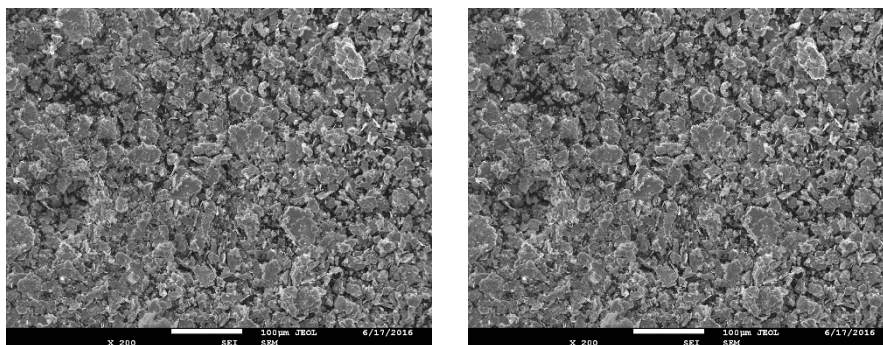


Figura **Error! No text of specified style in document..47** - Imagem de baixa ampliação em eletrões secundários de pós de Cu-Gra moídos com isopropanol: (a) Cu-CNT-Gra-PCA_1h, (b) Cu-Gra-PCA_2h, (c) Cu-Gra-PCA_4h, (d) Cu-Gra-PCA_8h, (e) Cu-Gra-PCA_16h.

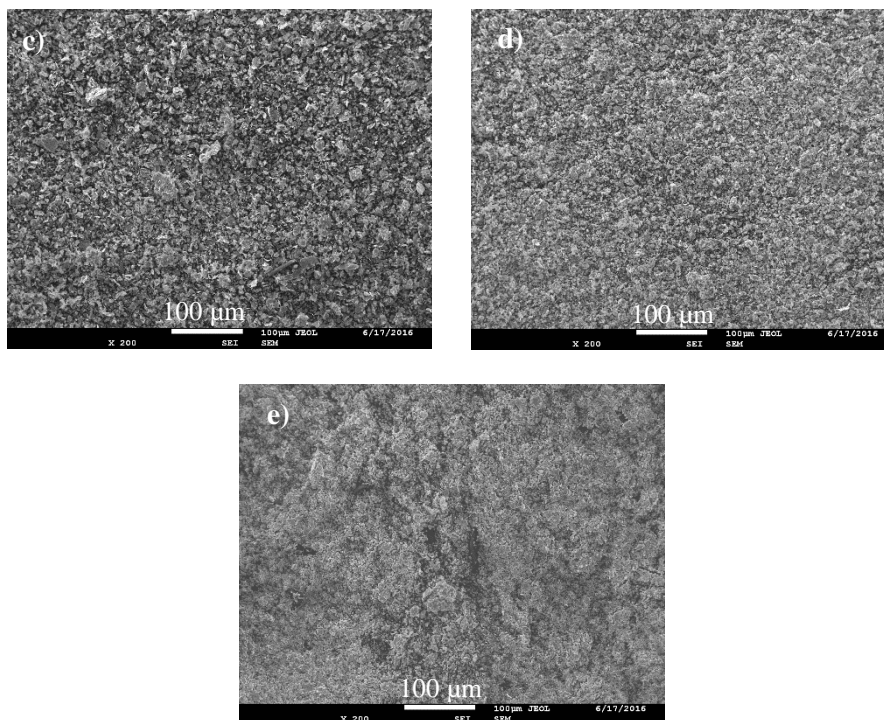


Figura **Error! No text of specified style in document..48** (*continuação*)- Imagem de baixa ampliação em eletrões secundários de pós de Cu-Gra moídos com isopropanol: (a) Cu-CNT-Gra-PCA_1h, (b) Cu-Gra-PCA_2h, (c) Cu-Gra-PCA_4h, (d) Cu-Gra-PCA_8h, (e) Cu-Gra-PCA_16h.

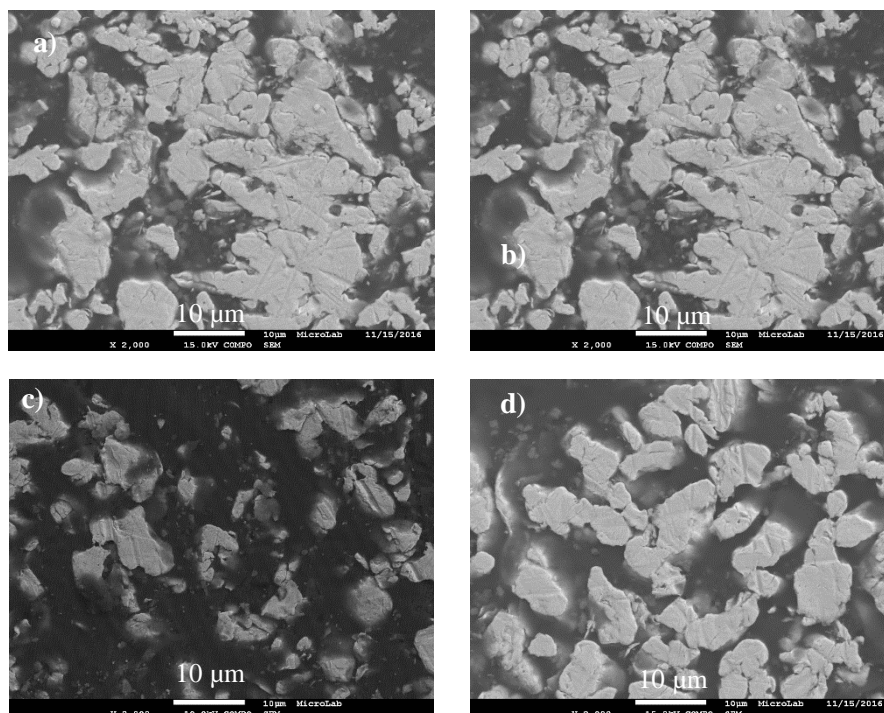


Figura **Error! No text of specified style in document..49** - Imagens de eletrões retrodifundidos de amostras polidas de Cu-Gra-Seco: (a) Cu-Gra-Seco_1h, (b) Cu-Gra-Seco_2h, (c) Cu-Gra-Seco_4h, (d) Cu-Gra-Seco_8h, (e) Cu-Gra-Seco_16h.

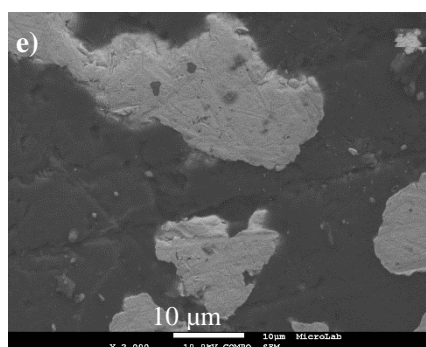


Figura **Error! No text of specified style in document..50 (continuação)** - Imagens de eletrões retrodifundidos de amostras polidas de Cu-Gra-Seco: (a) Cu-Gra-Seco_1h, (b) Cu-Gra-Seco_2h, (c) Cu-Gra-Seco_4h, (d) Cu-Gra-Seco_8h, (e) Cu-Gra-Seco_16h.

A evolução geral das características de distribuição e de tamanho das partículas foi bastante diferente para os dois sistemas (Figura 4.38 a). O tamanho mínimo de partícula foi alcançado após 8 e 4 h de moagem, para Cu-Gra-PCA (5,34 μm) e Cu-Gra-Seco (18,15 μm) respetivamente. Estes valores de d_{50} correspondem, respetivamente, a uma diminuição de 83,3 % e 43,6 % em relação ao tamanho de

partícula do pó de cobre de partida. No sistema Cu-Gra-PCA observa-se diminuição contínua e mais destacada até às 16h de moagem, embora a partir das 4 h, o valor se mantém praticamente constante. No sistema Cu-Gra-Seco verifica-se uma diminuição ligeira do tamanho de partícula até às 8 h de moagem, e depois um incremento significativo até 16 h. Este aumento resulta, provavelmente, de um maior grau de aglomeração de partículas na ausência de álcool isopropílico. Relativamente à distribuição do tamanho de partícula ao longo do tempo de moagem (Figura 4.38b), os perfis para os dois sistemas são bastante semelhantes, verificando-se, no entanto, que para o sistema Cu-Gra-PCA, os valores apresentam uma menor variação. Estes resultados sugerem que o grafeno, em conjugação com o álcool isopropílico, tem uma ação lubrificante muito poderosa, uma vez que permitem obter partículas com tamanhos muito reduzidos (aprox. 5 μm), em comparação com os sistemas com grafite ou nanotubos de carbono. O próprio sistema Cu-Gra-Seco permite obter partículas com tamanhos mais reduzidos do que os sistemas Cu-G e Cu-CNT, com ou sem álcool isopropílico, indicando o potencial da grafite com agente de controlo de processo.

Em relação ao refinamento de cobre ao longo do tempo de moagem, verificou-se que adicionalmente ao processo de redução de tamanho de pó global, a moagem também conduziu ao refinamento estrutural de cobre com o aumento do tempo de moagem (Figuras 4.39a e b, Tabela 4.4). Independentemente da composição do sistema, o alargamento do pico (200) DRX total e a diminuição da intensidade de pico ocorreram durante a moagem mecânica do pó de cobre, apesar deste último parâmetro ter apresentado uma variação irregular. Como uma tendência geral, o aumento do tempo de moagem conduziu a um refinamento estrutural em todos os sistemas estudados (adicionalmente ao processo de redução do tamanho total do pó).

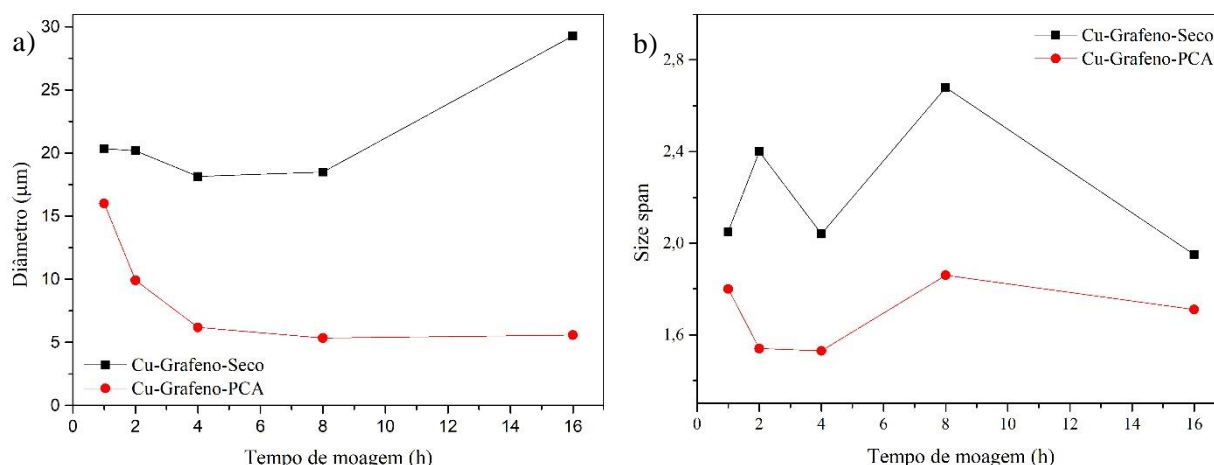


Figura Error! No text of specified style in document..51 – a) Variação do tamanho de partícula (d50) com o tempo de moagem, para os sistemas Cu-Gra-Seco e Cu-Gra-PCA e b) Distribuição do tamanho de partícula (size spam) ao longo do tempo de moagem, para os sistemas Cu-Gra-Seco e Cu-Gra-PCA.

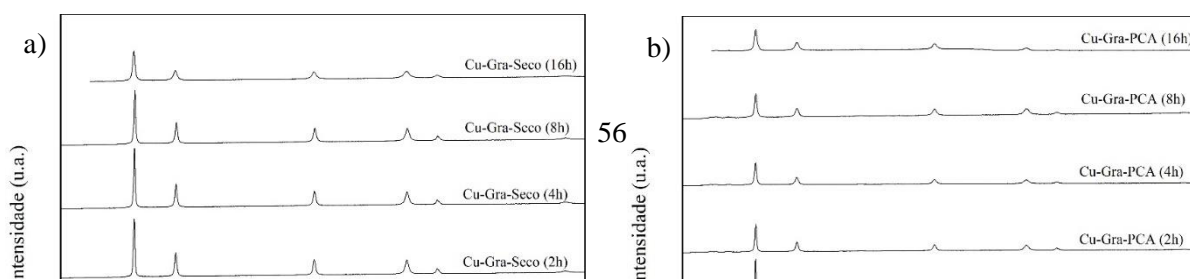


Figura **Error! No text of specified style in document..52** - Mudanças na forma e na intensidade do pico do cobre (200) com o tempo de moagem nos sistemas a) Cu-Gra-Seco e b) Cu-Gra-PCA.

document..4 - Valores da posição do pico do cobre (

Tabela 3.4 - Valores da posição do pico do cobre (200) para o Cu-Gra-Seco e Cu-Gra-PCA.

Tempo (h)	Cu-Gra-Seco	Cu-Gra-PCA
	2 θ (°)	2 θ (°)
0	49,74	49,74
1	49,86	49,78
2	49,74	49,82
4	49,78	49,74
8	49,86	49,82
16	49,66	49,78

Verifica-se que no sistema Cu-Gra-Seco, a intensidade do pico (200) aumenta logo após 1 h de moagem, e depois diminui continuamente até atingir o valor mínimo às 16 h. O sistema Cu-Gra-PCA apresenta uma diminuição significativa na intensidade do pico (200) após 2h de moagem, atingindo o valor mínimo às 4 h de moagem.

Enquanto um tamanho da cristalite de aprox. 45 nm foi determinado (método de Scherrer) para o cobre fornecido, este valor só apresenta uma diminuição significativa no sistema Cu-Gra-Seco a partir das 16h de moagem. Já no sistema Cu-Gra-PCA, este valor diminuiu significativamente após a quarta hora atingindo um valor mínimo na última hora de moagem, às 16 h.

O refinamento de cobre é menos eficaz no Cu-Gra-Seco, uma vez que o tamanho de cristalite apenas atinge um patamar ao chegar às 16 h, com um valor de 15,5 nm (diminuição de cerca de 66 % em comparação com o cobre fornecido). O refinamento microestrutural é muito mais eficiente em formulações húmidas de Cu-Gra (na presença do álcool isopropílico), uma vez que a diminuição do tamanho de cristalite ocorre mais rapidamente. Em termos globais, a diminuição do tamanho da cristalite é similar para os 2 sistemas, uma vez que se obtém um valor de aprox. 14 nm para o sistema Cu-Gra-

PCA após 16 horas de moagem, que corresponde a uma diminuição de 69 % em comparação com o cobre de partida. Isto sugere que, enquanto um agente lubrificante estiver presente no sistema para dificultar a soldadura a frio, a sua composição não é decisiva no que se refere ao dimensionamento da estrutura do sub-grão. Espera-se ainda que o pequeno tamanho de cristalite de cobre atingido deve corresponder a um aumento da microtensão residual, visando a melhoria significativa das propriedades mecânicas [25].

Em relação à incorporação e modificação do grafeno com os tempos de moagem verificou-se que a sua presença nas formulações parece causar efeitos importantes relativamente à incorporação de partículas de segunda fase. Nos sistemas Cu-Gra-Seco e Cu-Gra-PCA, estão presentes quantidades significativas de detritos de alumina desgastados procedentes da cuba de moagem, tanto entre os pós de cobre como incorporados no compósito. Quando o grafeno está presente, a alumina micrométrica é maioritariamente distribuída entre os pós de cobre, sendo muito escassa no interior dos pós compósitos de Cu-Gra-PCA. Ambos os pós contêm nanopartículas de segunda fase distribuídas homogeneamente na matriz de cobre. Aparentemente, o principal desafio da dispersão eficiente do reforço de grafeno na matriz de metal é realizado, uma vez que não são visíveis aglomerados à escala micrométrica.

Os resultados da espectroscopia Raman indicam claramente a presença de grafeno (Figuras 4.40 e 4.41) na matriz de cobre, tanto em Cu-Gra-Seco e Cu-Gra-PCA. Tal como se verifica nos espectros Raman de todos os materiais de carbono [108], as características mais proeminentes do grafeno são os picos G (em torno de 1600 cm^{-1}) e D (cerca de 1400 cm^{-1}).

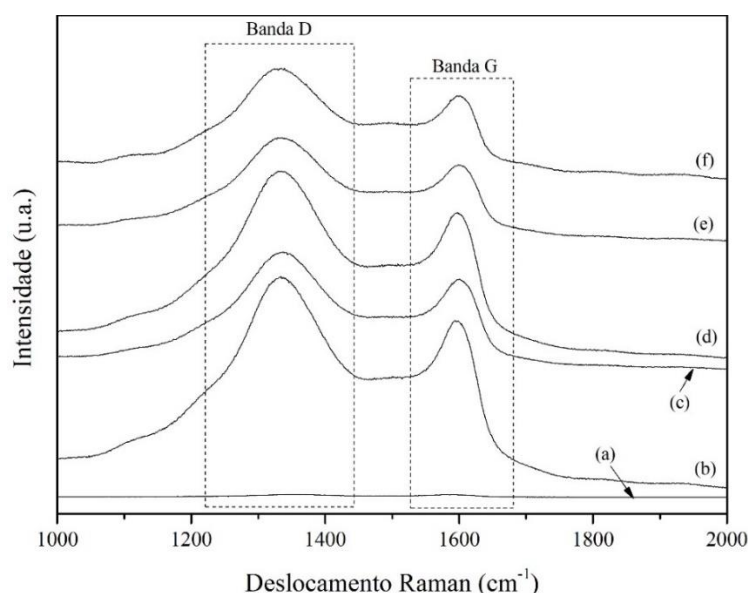


Figura **Error! No text of specified style in document..53** - Evolução dos espectros de Raman de pós Cu-Gra-Seco em função do tempo de moagem: (a) Gra -Seco, (b) Cu-Gra -Seco 1h, (c) Cu- Gra -Seco 2h, (d) Cu- Gra -Seco 4h, (e) Cu- Gra -Seco 8h e (f) Cu- Gra -Seco 16h.

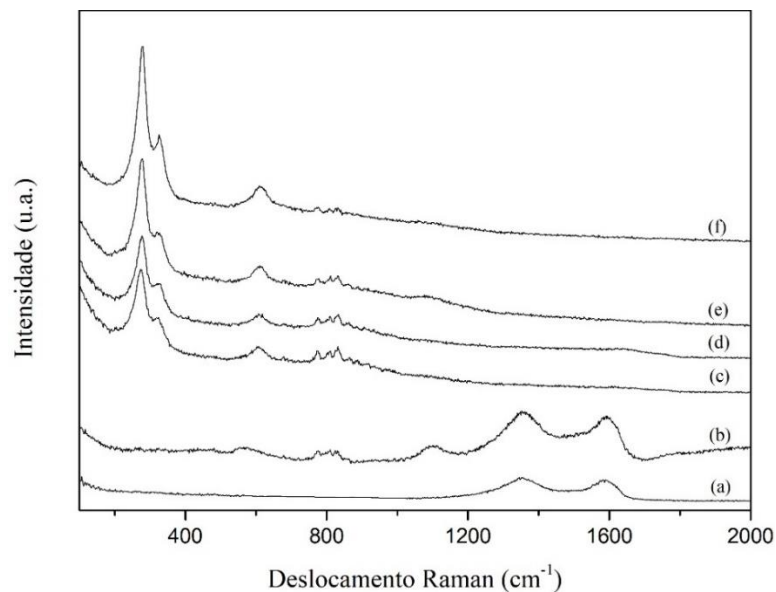


Figura **Error! No text of specified style in document..54** - Evolução dos espectros de Raman de pós Cu-Gra-PCA em função do tempo de moagem: (a) Gra-PCA, (b) Cu-PCA-Seco 1h, (c) Cu-PCA-Seco 2h, (d) Cu-PCA-Seco 4h, (e) Cu-PCA-Seco 8h e (f) Cu-PCA-Seco 16h.

A comparação do espectro Raman do grafeno com os espectros obtidos ao longo do tempo de moagem permite avaliar a extensão dos defeitos introduzidos pela moagem no grafeno, os quais são obviamente prejudiciais para o seu efeito de reforço. Verificou-se que, para o sistema Cu-Gra-PCA, os picos D e G mantêm-se constantes a partir da 1 hora. Nos sistemas estudados tanto o I_D/I_G quanto o A_D/A_G (Figura 4.46) só aumentou com o tempo de moagem no sistema húmido. Para Cu-Gra-PCA, a I_D/I_G aumentou continuamente durante as primeiras 8 horas, indicando que as dimensões das folhas de grafeno diminuíram de forma constante. O A_D/A_G permaneceu aproximadamente constante até à 1 hora. Adicionalmente a 1 hora de moagem, o pico G alargou-se, que juntamente com o deslocamento de pico G para 1600 cm^{-1} tem sido relacionado com estádios iniciais de amorfização de carbono (Tuinstra, 1970). Para Cu-Gra-Seco tanto I_D/I_G como A_D/A_G mantêm-se praticamente constantes, significando que a rede cristalina não foi destruída. Entretanto, no Cu-Gra, o comportamento de amorfização retardada no sistema húmido pareceu ocorrer com o alargamento do pico G. A partir de 1h, o sistema Cu-Gra-PCA sofreu um aumento de valor em relação a I_D/I_G e A_D/A_G , sugerindo que uma maior quantidade de dano foi introduzida.

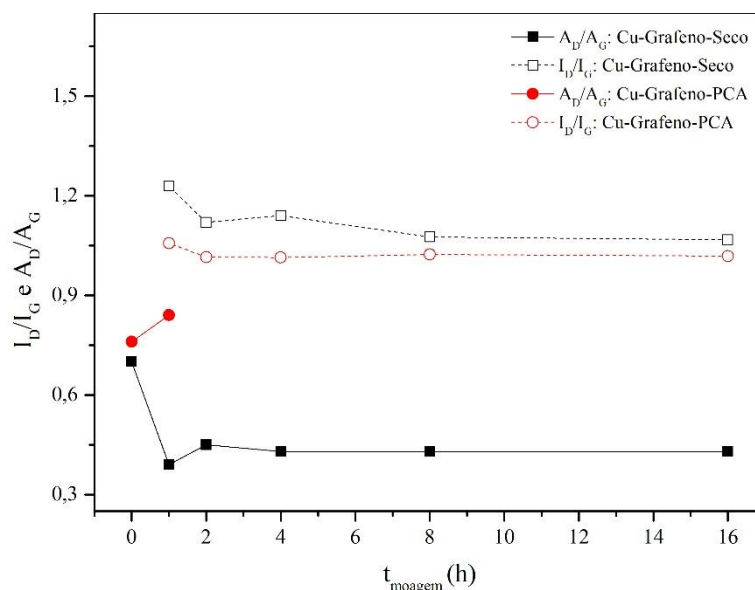


Figura **Error! No text of specified style in document..55** - Relação ID/IG e AD/AG dos sistemas Cu-Gra-Seco e Cu-Gra-PCA.

Informações adicionais foram obtidas pela variação da posição do pico D durante a moagem (Figura 4.43) [95]: a posição D foi mantida em aproximadamente constante a aproximadamente 1400 cm^{-1} . No entanto, durante a moagem húmida, a posição do pico D foi mantida, aproximadamente constante, apenas até a 1 hora de moagem, quando começou a deslocar-se para número de ondas mais baixo como resultado da descompactação. Com o aumento do tempo de moagem não se fizeram notar de modo visível alterações nos picos D e G (Figuras 4.43 e 4.44).

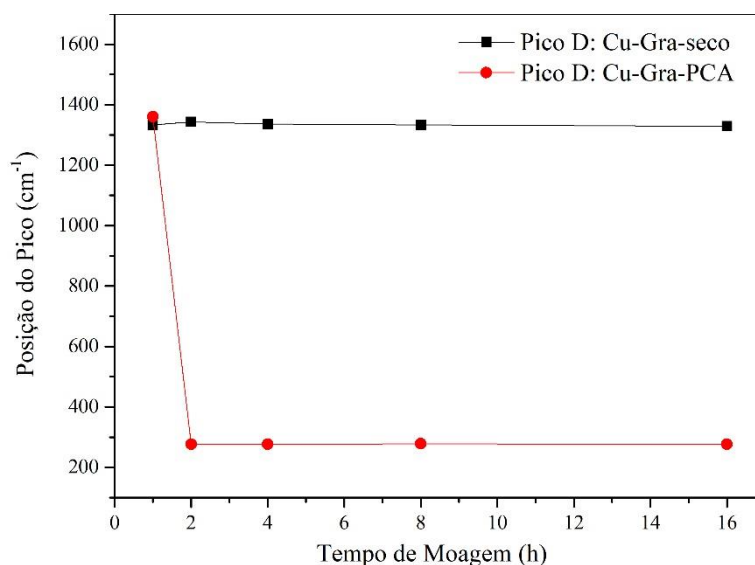


Figura **Error! No text of specified style in document..56** - Variação da posição do máximo do pico D nos sistemas Cu-Gra-Seco e Cu-Gra-PCA, ao longo do tempo de moagem.

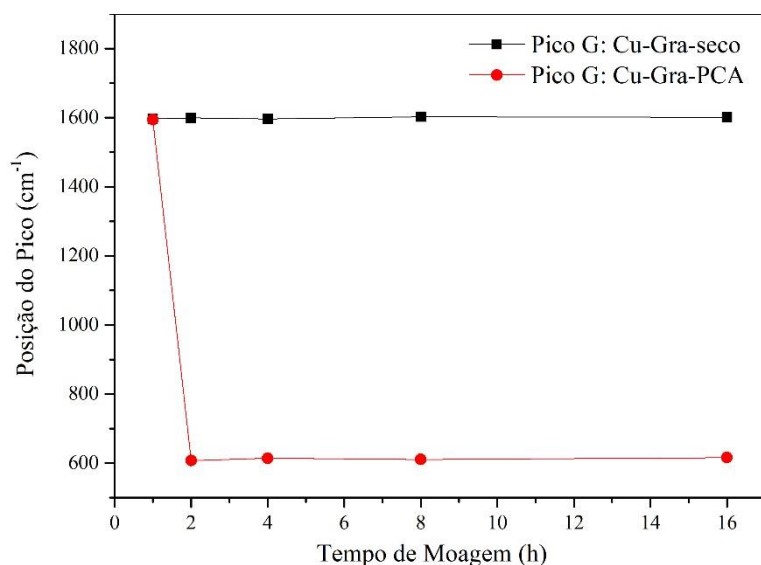


Figura **Error! No text of specified style in document..57** – Variação da posição do máximo do pico G nos sistemas Cu-Gra-Seco e Cu-Gra-PCA, ao longo do tempo de moagem.

Em relação aos valores de microdureza, o sistema Cu-Gra-PCA apresentou valores superiores ao sistema Cu-Gra-Seco para todos os tempos de moagem (Figura 4.45). Até às 8 horas de moagem, a microdureza do sistema Cu-Gra-PCA aumentou de 200 (± 20) HV para 425 (± 30) HV. Após este período, os valores de microdureza mantiveram-se praticamente inalterados, enquanto para o sistema Cu-Gra-Seco houve um aumento muito ligeiro de 130 (± 10) HV para 200 (± 40) HV entre 1 h e 8 h de moagem. A partir das 8 horas aumentou até aos 300 (± 30) HV.

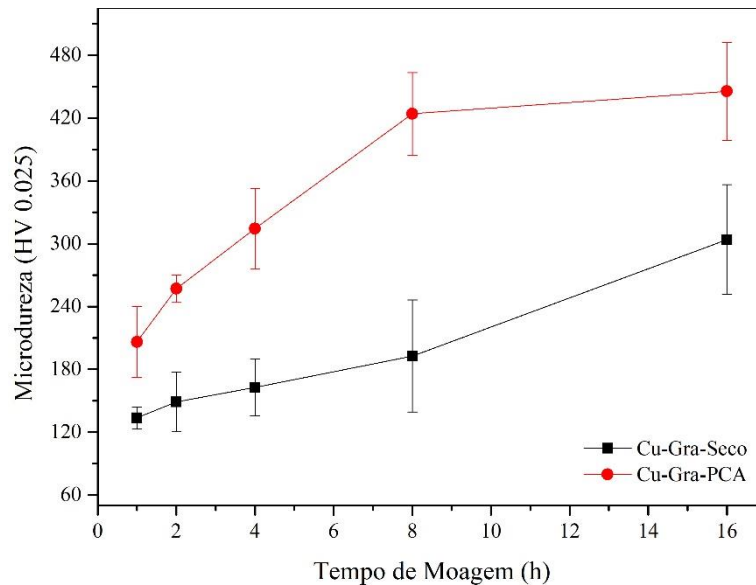


Figura **Error! No text of specified style in document..58** - Microdureza Vickers ao longo do tempo de moagem para os sistemas Cu-Gra-Seco e do Cu-Gra-PCA.

4.6. Comparação dos sistemas estudados

Os sistemas de pós compósitos com matriz de cobre e partículas de alótropo de carbono produzidos por MM foram comparados relativamente às suas características microestruturais e morfológicas, tamanho da cristalite do cobre, tamanho e distribuição das partículas de alótropo de carbono incorporadas, e alterações na cristalinidade do alótropo após moagem. Todos os sistemas obtidos foram também comparados quanto ao seu desempenho mecânico, através do valor de microdureza.

Com o aumento do tempo de moagem desenvolve-se uma morfologia onde as partículas dendríticas de cobre tal-qual fornecido são deformadas e aplanadas pelas colisões esfera-pó-esfera. As novas superfícies lamelares criadas originam o aumento de tamanho de partícula por soldadura a frio nos estágios iniciais de moagem. Com a posterior deformação plástica e encruamento do pó dúctil, ocorre fratura, com considerável redução do tamanho de partícula relativamente à dimensão das dendrites iniciais.

Verificou-se que a moagem com álcool isopropílico diminui o tempo necessário até ao início do estágio de fratura. Por outro lado, com o aumento do tempo de moagem diminuiu o tamanho médio de cristalite do Cu na matriz. Partículas de alumina de dimensão submicrométrica e micrométrica, provenientes da cuba de alumina, são incorporados na matriz de cobre para todos os tempos testados. Acima de 4 h de moagem, esta contaminação está presente em todos os sistemas em maior quantidade. Assim, os pós moídos desenvolvem microestrutura nanoestruturada, contendo nanopartículas de

carbono e de alumina homogeneamente distribuídas na matriz de cobre, especialmente para tempos de moagem elevados.

O aumento do tempo de moagem resulta em amorfização parcial da fase de carbono (independentemente do alótropos em estudo) e na redução do seu tamanho. Verificou-se também um aumento da microdureza com o aumento dos tempos de moagem em todos os sistemas estudados. Este resultado sugere que os nanocompósitos produzidos apresentam uma ligação interfacial Cu/reforço suficientemente forte para assegurar transferência de carga eficiente [110].

A Figura 4.46 apresenta a evolução do tamanho da cristalite do cobre (Método Williamson-Hall) com o tempo de moagem para os compósitos de Cu-Seco e Cu-PCA. O tamanho da cristalite de 45 nm foi determinado para o cobre tal-qual fornecido. Como tendência geral conclui-se que o aumento do tempo de moagem conduz ao refinamento microestrutural nos sistemas estudados, com redução do tamanho médio de cristalite do cobre, com exceção do sistema Cu-G-Seco. Neste caso observou-se uma diminuição significativa do tamanho de cristalite, com exceção do sistema Cu-G-seco, entre as 8 e 16 h de moagem, sugerindo que a presença de grafite aumenta a cinética da moagem dos pós metálicos, mesmo após as fraturas.

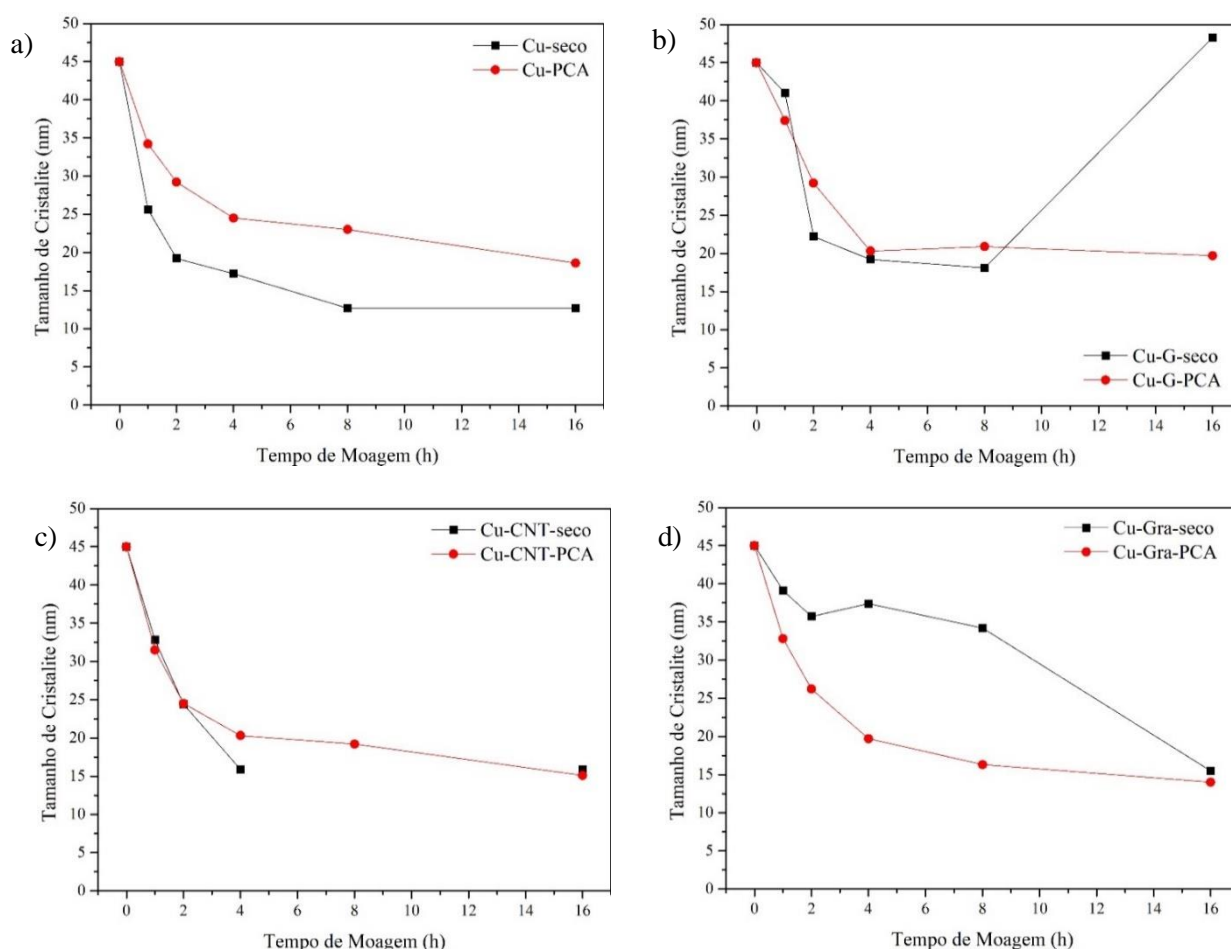


Figura **Error! No text of specified style in document..59** - Evolução do tamanho da cristalite do cobre ao longo do tempo de moagem para os sistemas a) Cu-seco e Cu-PCA, b) Cu-G-seco e Cu-G-PCA, c) Cu-CNT-seco e Cu-CNT-PCA e d) Cu-Gra-seco e Cu-Gra-PCA.

Como tendência geral, verifica-se que o aumento dos tempos de moagem conduziu ao refinamento estrutural (diminuição do tamanho de cristalite) em todos os sistemas estudados (adicionalmente ao processo de redução do tamanho total do pó). Verificou-se que a diminuição do tamanho da cristalite é similar para os três sistemas. O tamanho mínimo da cristalite do cobre nos compósitos produzidos variou entre 12,7 nm para o sistema Cu-Gra-PCA e 18,6 nm para Cu-G-PCA. A diminuição do tamanho da cristalite com o tempo de moagem deve-se provavelmente à inclusão dos agentes de reforço de carbono, que atuam como lubrificantes (à semelhança do álcool isopropílico), que reativa o efeito de impacto das esferas de moagem sobre os pós, e assim aumenta a eficiência da moagem [111]. Aparentemente, enquanto um agente lubrificante estiver presente no sistema para dificultar a soldadura a frio, a sua composição não é decisiva no que se refere ao dimensionamento da estrutura do sub-grão. O pequeno tamanho de cristalite de cobre atingido deve corresponder a um aumento de microtensões residuais, resultando em melhoria significativa das propriedades mecânicas [25].

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidos compósitos de matriz de cobre reforçada com alótropos de carbono (grafite, nanotubos de carbono e grafeno) processados por moagem mecânica. Os compósitos resultantes foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varrimento, espectroscopia Raman, difração laser, difração de raios-X e microdureza. As conclusões tomadas pela interpretação dos resultados obtidos são apresentadas abaixo.

A moagem mecânica com esferas de alta energia é uma técnica de fabricação adequada para a produção de compósitos de matriz de cobre reforçados com alótropos de carbono.

Observou-se que, com o aumento do tempo de moagem, a estrutura dendrítica do cobre tal-qual fornecido sofreu deformação e aplanamento pelas colisões esfera-pó-esfera. As novas superfícies lamelares criadas causaram o aumento de tamanho de partícula e a soldadura a frio nos estágios iniciais de moagem. Com a posterior deformação plástica e encruamento do metal dúctil, ocorre fratura, com considerável redução do tamanho de partícula.

O estágio de fratura ocorre para menor tempo de moagem quando utilizado álcool isopropílico como agente de controlo de processo. Como tendência geral, conclui-se que o aumento do tempo de moagem conduziu ao refinamento microestrutural nos sistemas estudados, com redução do tamanho médio de cristalite do cobre (com exceção do sistema Cu-G-Seco) entre as 8 e 16 h de moagem. Este resultado sugere que a presença de grafite aumenta a cinética da moagem dos pós metálicos, mesmo após o início do estágio de fratura. A diminuição do tamanho da cristalite com o tempo de moagem deve-se provavelmente à inclusão reforço de carbono, que atua como lubrificante (à semelhança do álcool isopropílico). Assim, espera-se que o efeito de impacto das esferas de moagem sobre os pós seja reativado, aumentando a eficiência da moagem. Essa diminuição do tamanho do cristalite proporciona uma resistência melhorada através do aumento de microtensões residuais nos domínios de subgrão do metal.

O aumento do tempo de moagem resultou na amorfização da fase de carbono (independentemente do alótropo em estudo) e na redução do seu tamanho. Verificou-se também um aumento da microdureza com o aumento dos tempos de moagem em todos os sistemas estudados. Este resultado sugere que os nanocompósitos produzidos apresentam uma ligação interfacial Cu/reforço suficientemente forte para assegurar transferência de carga eficiente.

Além do efeito lubrificante, espera-se que a incorporação de alótropos de carbono uniformemente distribuídos na matriz de cobre introduza um mecanismo de reforço adicional, atuando à escala nanométrica. Os resultados obtidos permitem estabelecer limites de processamento para os pós, reforçando que deve ser realizada uma seleção cuidadosa das condições de moagem e dos parâmetros

de processamento, a fim de não comprometer a razão de aspecto e a cristalinidade dos CNT por degradação mecânica excessiva.

Como conclusão geral, os resultados alcançados indicam uma melhoria significativa das propriedades mecânicas nos sistemas à base de cobre desenvolvidos, através da ação combinada da diminuição do tamanho de cristalites de cobre e da introdução de reforço com alótropos de carbono. Assim, sugere-se que os sistemas estudados podem constituir uma contribuição para o desenvolvimento de materiais para aplicação na indústria aeronáutica.

Deste trabalho resultou até ao momento uma publicação, que incide no estudo do sistema cobre/nanotubos de carbono [74].

TRABALHOS FUTUROS

A utilidade dos compósitos produzidos para a indústria aeronáutica depende das suas possibilidades de desempenho estrutural bem como funcional. Assim, os resultados alcançados são encorajadores, mas a utilidade dos sistemas formulados depende de mais estudos, nomeadamente:

- Das suas propriedades tribológicas, sugerindo-se a realização de ensaios de desgaste.
- Das suas propriedades de transporte, nomeadamente da sua condutividade elétrica, sugerindo-se a realização de ensaios de condutividade.

BIBLIOGRAFIA

- [1] I. M. Alarifi, et al., "Mitigation of Lightning Strikes on Composite Aircraft Via Micro and Nanoscale Materials", *Advances in Nanotechnology*, 20, 39-66, 2017.
- [2] K. Bendall, "Copper alloys for critical aircraft and aerospace components", *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, vol. 67, no. 3, pp. 12-12, 1995. Available: 10.1108/eb037566
- [3] B. Cougo, H. Schneide, e T. Meynard, "Accurate switching energy estimation of wide bandgap devices used in converters for aircraft applications", *Proceedings of the 15th European Conference on Power Electronics and Applications*, 13850025, 2013.
- [4] Y. Terao, W. Kong, H. Ohsaki, H. Oyori and N. Morioka, "Electromagnetic Design of Superconducting Synchronous Motors for Electric Aircraft Propulsion", *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 28, no. 4, pp. 1-5, 2018. Available: 10.1109/tasc.2018.2823503.
- [5] M. Villani, M. et al., "Multi-phase fault tolerant drives for aircraft applications". *Electrical Systems for Aircraft, Railway and Ship Propulsion*, 11699990, 2010.
- [6] C. Doelling, T. Kyle Vanderlick, J. Song and D. Srolovitz, "Nanospot welding and contact evolution during cycling of a model microswitch", *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 12, p. 124303, 2007. Available: 10.1063/1.2747229.
- [7] E. Starke and J. Staley, "Application of modern aluminum alloys to aircraft", *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 32, no. 2-3, pp. 131-172, 1996. Available: 10.1016/0376-0421(95)00004-6.
- [8] K. Chu et al., "Fabrication and effective thermal conductivity of multi-walled carbon nanotubes reinforced Cu matrix composites for heat sink applications", *Composites Science and Technology*, vol. 70, no. 2, pp. 298-304, 2010. Available: 10.1016/j.compscitech.2009.10.021.
- [9] J. Correia, M. Marques, P. Carvalho and R. Vilar, "Hardening in copper-based nanocomposites", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 434-435, pp. 301-303, 2007. Available: 10.1016/j.jallcom.2006.08.177.
- [10] Ö. Güler and E. Evin, "The investigation of contact performance of oxide reinforced copper composite via mechanical alloying", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, no. 3, pp. 1286-1290, 2009. Available: 10.1016/j.jmatprotec.2008.03.034.
- [11] G. Kwabena Gyimah, P. Huang and D. Chen, "Dry Sliding Wear Studies of Copper-Based Powder Metallurgy Brake Materials", *Journal of Tribology*, vol. 136, no. 4, 2014. Available: 10.1115/1.4027477.
- [12] D. He and R. Manory, "A novel electrical contact material with improved self-lubrication for railway current collectors", *Wear*, vol. 249, no. 7, pp. 626-636, 2001. Available: 10.1016/s0043-1648(01)00700-1.

- [13] Y. Kubota, S. Nagasaka, T. Miyauchi, C. Yamashita and H. Kakishima, "Sliding wear behavior of copper alloy impregnated C/C composites under an electrical current", *Wear*, vol. 302, no. 1-2, pp. 1492-1498, 2013. Available: 10.1016/j.wear.2012.11.029.
- [14] Q. Liu, M. Castillo-Rodríguez, A. Galisteo, R. Guzmán de Villoria and J. Torralba, "Wear Behavior of Copper–Graphite Composites Processed by Field-Assisted Hot Pressing", *Journal of Composites Science*, vol. 3, no. 1, p. 29, 2019. Available: 10.3390/jcs3010029.
- [15] R. Sundaram, A. Sekiguchi, M. Sekiya, T. Yamada and K. Hata, "Copper/carbon nanotube composites: research trends and outlook", *Royal Society Open Science*, vol. 5, no. 11, p. 180814, 2018. Available: 10.1098/rsos.180814.
- [16] M. Tabandeh-Khorshid, Ajay Kumar, E. Omrani, C. Kim and P. Rohatgi, "Synthesis, characterization, and properties of graphene reinforced metal-matrix nanocomposites", *Composites Part B: Engineering*, vol. 183, p. 107664, 2020. Available: 10.1016/j.compositesb.2019.107664.
- [17] K. Triantou, D. Pantelis, V. Guipont and M. Jeandin, "Microstructure and tribological behavior of copper and composite copper+alumina cold sprayed coatings for various alumina contents", *Wear*, vol. 336-337, pp. 96-107, 2015. Available: 10.1016/j.wear.2015.05.003.
- [18] P. Vysikaylo, V. Mitin and V. Belyaev, "Physical Alloying of Plasma Metallization Composite Coating by Allotropic Carbon Nanostructures—Part 2: Analytical Research", *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 46, no. 5, pp. 1781-1785, 2018. Available: 10.1109/tps.2018.2819183.
- [19] X. Wang et al., "Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates", *Nano Letters*, vol. 9, no. 9, pp. 3137-3141, 2009. Available: 10.1021/nl901260b.
- [20] F. Yan, L. Liu, M. Li, M. Zhang, L. Xiao and Y. Ao, "Preparation of carbon nanotube/copper/carbon fiber hierarchical composites by electrophoretic deposition for enhanced thermal conductivity and interfacial properties", *Journal of Materials Science*, vol. 53, no. 11, pp. 8108-8119, 2018. Available: 10.1007/s10853-018-2115-9.
- [21] M. Braunovic, N. Myshkin and V. Konchitǎ, *Electrical contacts: Fundamentals, Applications and Technology*. Boca Raton: CRC Press, 2010.
- [22] M. Grandin, "Tribology of Metal-Graphite Composites. A Study of Sliding Electrical Contact Surfaces", *Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Uppsala, Uppsala, Suécia*, 2017.
- [23] K. Rajkumar and S. Aravindan, "Tribological behavior of microwave processed copper–nanographite composites", *Tribology International*, vol. 57, pp. 282-296, 2013. Available: 10.1016/j.triboint.2012.06.023.

- [24] S. Romankov, Y. Hayasaka, I. Shchetinin, J. Yoon and S. Komarov, "Fabrication of Cu–SiC surface composite under ball collisions", *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 11, pp. 5032-5036, 2011. Available: 10.1016/j.apsusc.2011.01.017.
- [25] M. Akbarpour and E. Salahi, "Microstructural Characterization and Consolidation of Severely Deformed Copper Powder Reinforced with Multiwalled Carbon Nanotubes", *Acta Physica Polonica A*, vol. 127, no. 6, pp. 1722-1727, 2015. Available: 10.12693/aphyspola.127.1722.
- [26] P. D. S. Freitas, "Avaliação das propriedades mecânicas de filmes finos compósitos metal/grafeno", *Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal*, 2015.
- [27] W. Orellana and J. Correa, "Noncovalent functionalization of carbon nanotubes and graphene with tetraphenylporphyrins: stability and optical properties from ab initio calculations", *Journal of Materials Science*, vol. 50, no. 2, pp. 898-905, 2014. Available: 10.1007/s10853-014-8650-0.
- [28] W. Shao, V. Ivanov, L. Zhen, Y. Cui and Y. Wang, "A study on graphitization of diamond in copper–diamond composite materials", *Materials Letters*, vol. 58, no. 1-2, pp. 146-149, 2004. Available: 10.1016/s0167-577x(03)00433-6.
- [29] Z. Tao, Q. Guo, X. Gao and L. Liu, "The wettability and interface thermal resistance of copper/graphite system with an addition of chromium", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 128, no. 1-2, pp. 228-232, 2011. Available: 10.1016/j.matchemphys.2011.03.003.
- [30] H. Xiao-Ming, G. Fei, S. Lin-Lin, F. Rong and Z. En, "Effect of Graphite Content on the Tribological Performance of Copper-Matrix Composites Under Different Friction Speeds", *Journal of Tribology*, vol. 139, no. 4, 2017. Available: 10.1115/1.4035014.
- [31] D. Esezobor, A. Oladoye, "Improvement on the Tribological Characteristics of Particulate Copper Silicon Carbide Composites". *EPD Congress 2011*, pp. 827-834, 2011.
- [32] M. L. Carvalho, "Corrosion of copper alloys in natural seawater: effects of hydrodynamics and pH. Analytical chemistry", *Tese de Doutorado*, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2014.
- [33] G. Kear, B. Barker and F. Walsh, "Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review", *Corrosion Science*, vol. 46, no. 1, pp. 109-135, 2004. Available: 10.1016/s0010-938x(02)00257-3.
- [34] "Corrosion off Copper and Copper Alloys", *Totalmateria.com*, 2001. [Online]. Available: <http://www.totalmateria.com/Article16.htm>.
- [35] Poco Graphite, "Properties and Characteristics of Graphite". Texas: Poco Graphite, 2015.
- [36] I. Rodrigues, M. Guedes and A. Ferro, "Microstructural Changes in Copper–Graphite–Alumina Nanocomposites Produced by Mechanical Alloying", *Microscopy and Microanalysis*, vol. 21, no. 1, pp. 120-131, 2014. Available: 10.1017/s1431927614013403.

- [37] D. MIRACLE, "Metal matrix composites – From science to technological significance", *Composites Science and Technology*, vol. 65, no. 15-16, pp. 2526-2540, 2005. Available: 10.1016/j.compscitech.2005.05.027.
- [38] S. Moustafa, S. El-Badry, A. Sanad and B. Kieback, "Friction and wear of copper–graphite composites made with Cu-coated and uncoated graphite powders", *Wear*, vol. 253, no. 7-8, pp. 699-710, 2002. Available: 10.1016/s0043-1648(02)00038-8.
- [39] H. Sarmadi, A. Kokabi and S. Seyed Reihani, "Friction and wear performance of copper–graphite surface composites fabricated by friction stir processing (FSP)", *Wear*, vol. 304, no. 1-2, pp. 1-12, 2013. Available: 10.1016/j.wear.2013.04.023.
- [40] X. Ma, G. He, D. He, C. Chen and Z. Hu, "Sliding wear behavior of copper–graphite composite material for use in maglev transportation system", *Wear*, vol. 265, no. 7-8, pp. 1087-1092, 2008. Available: 10.1016/j.wear.2008.02.015.
- [41] D. Nayak and M. Debata, "Effect of composition and milling time on mechanical and wear performance of copper–graphite composites processed by powder metallurgy route", *Powder Metallurgy*, vol. 57, no. 4, pp. 265-273, 2013. Available: 10.1179/1743290113y.0000000080.
- [42] C. Samal, J. Parihar and D. Chaira, "The effect of milling and sintering techniques on mechanical properties of Cu–graphite metal matrix composite prepared by powder metallurgy route", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 569, pp. 95-101, 2013. Available: 10.1016/j.jallcom.2013.03.122.
- [43] S. Boey and D. Bacon, "Deformation of polycrystalline graphite under pressure", *Carbon*, vol. 24, no. 5, pp. 557-564, 1986. Available: 10.1016/0008-6223(86)90145-4.
- [44] S. Boey and D. Bacon, "Bend strength of graphite under pressure", *Carbon*, vol. 24, no. 5, pp. 571-574, 1986. Available: 10.1016/0008-6223(86)90147-8.
- [45] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56-58, 1991. Available: 10.1038/354056a0.
- [46] A. N. Borges, "Caracterização de escovas de grafite e avaliação do seu desempenho em funções de microestrutura", Dissertação para a obtenção de *Mestrado*, Universidade Federal de Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em engenharia Mecânica, Natal RN, 2007.
- [47] *Carbon brushes and electrical machines*. London: Morganite Carbon, 1961.
- [48] T. Schubert, T. Weißgärber and B. Kieback, "Fabrication and Properties of Copper/Carbon Composites for Thermal Management Applications", *Advanced Materials Research*, vol. 59, pp. 169-172, 2008. Available: 10.4028/www.scientific.net/amr.59.169.

- [49] J. Cho, J. Chen and I. Daniel, "Mechanical enhancement of carbon fiber/epoxy composites by graphite nanoplatelet reinforcement", *Scripta Materialia*, vol. 56, no. 8, pp. 685-688, 2007. Available: 10.1016/j.scriptamat.2006.12.038.
- [50] M. Grandin and U. Wiklund, "Wear phenomena and tribofilm formation of copper/copper-graphite sliding electrical contact materials", *Wear*, vol. 398-399, pp. 227-235, 2018. Available: 10.1016/j.wear.2017.12.012.
- [51] M. Hussein, W. Jameel and N. Sabah, "Fabrication of Copper-Graphite MMCs Using Powder Metallurgy Technique", *Journal of Engineering*, vol. 24, no. 10, p. 49, 2018. Available: 10.31026/j.eng.2018.10.04.
- [52] K. Novoselov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, 2004. Available: 10.1126/science.1102896.
- [53] D. Cooper et al., "Experimental Review of Graphene", *ISRN Condensed Matter Physics*, vol. 2012, pp. 1-56, 2012. Available: 10.5402/2012/501686.
- [54] J. Fuente, "Graphene - What Is It? | Graphenea", *Graphenea*, 2020. [Online]. Available: <https://www.graphenea.com/pages/graphene>.
- [55] S. Chen et al., "Oxidation Resistance of Graphene-Coated Cu and Cu/Ni Alloy", *ACS Nano*, vol. 5, no. 2, pp. 1321-1327, 2011. Available: 10.1021/nn103028d.
- [56] A. Balandin et al., "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene", *Nano Letters*, vol. 8, no. 3, pp. 902-907, 2008. Available: 10.1021/nl0731872.
- [57] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. Khondaker and S. Seal, "Graphene based materials: Past, present and future", *Progress in Materials Science*, vol. 56, no. 8, pp. 1178-1271, 2011. Available: 10.1016/j.pmatsci.2011.03.003.
- [58] K. Kim et al., "Chemical Vapor Deposition-Grown Graphene: The Thinnest Solid Lubricant", *ACS Nano*, vol. 5, no. 6, pp. 5107-5114, 2011. Available: 10.1021/nn2011865.
- [59] D. Berman, A. Erdemir and A. Sumant, "Graphene: a new emerging lubricant", *Materials Today*, vol. 17, no. 1, pp. 31-42, 2014. Available: 10.1016/j.mattod.2013.12.003.
- [60] J. Dutkiewicz et al., "Microstructure and properties of bulk copper matrix composites strengthened with various kinds of graphene nanoplatelets", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 628, pp. 124-134, 2015. Available: 10.1016/j.msea.2015.01.018.
- [61] B. Vasić, A. Matković, U. Ralević, M. Belić and R. Gajić, "Nanoscale wear of graphene and wear protection by graphene", *Carbon*, vol. 120, pp. 137-144, 2017. Available: 10.1016/j.carbon.2017.05.036.

- [62] S. Iijima, "Carbon nanotubes: past, present, and future", *Physica B: Condensed Matter*, vol. 323, no. 1-4, pp. 1-5, 2002. Available: 10.1016/s0921-4526(02)00869-4.
- [63] M. Paradise and T. Goswami, "Carbon nanotubes – Production and industrial applications", *Materials & Design*, vol. 28, no. 5, pp. 1477-1489, 2007. Available: 10.1016/j.matdes.2006.03.008.
- [64] A. BAGCHI and S. NOMURA, "On the effective thermal conductivity of carbon nanotube reinforced polymer composites", *Composites Science and Technology*, vol. 66, no. 11-12, pp. 1703-1712, 2006. Available: 10.1016/j.compscitech.2005.11.003.
- [65] K. Jensen, W. Mickelson, A. Kis and A. Zettl, "Buckling and kinking force measurements on individual multiwalled carbon nanotubes", *Physical Review B*, vol. 76, no. 19, 2007. Available: 10.1103/physrevb.76.195436.
- [66] M. Yu, "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load", *Science*, vol. 287, no. 5453, pp. 637-640, 2000. Available: 10.1126/science.287.5453.637.
- [67] H. Wang et al., "Synergistic strengthening effect of nanocrystalline copper reinforced with carbon nanotubes", *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, 2016. Available: 10.1038/srep26258.
- [68] V. Popov, "Carbon nanotubes: properties and application", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 43, no. 3, pp. 61-102, 2004. Available: 10.1016/j.mser.2003.10.001.
- [69] A. Desai and M. Haque, "Mechanics of the interface for carbon nanotube–polymer composites", *Thin-Walled Structures*, vol. 43, no. 11, pp. 1787-1803, 2005.
- [70] A. S. Alcântara, "Cabos de alumínio com nanotubos reduzem perdas de eletricidade", 2009. Disponível em www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=cabos-aluminio-nanotubos-carbono-perdas-eletricidade. Consultado em 15/02/2020.
- [71] J. Pyrhönen, J. Montonen, P. Lindh, J. Vauterin and M. Otto, "Replacing Copper with New Carbon Nanomaterials in Electrical Machine Windings", *International Review of Electrical Engineering (IREE)*, vol. 10, no. 1, p. 12, 2015. Available: 10.15866/iree.v10i1.5253.
- [72] S. Hong and S. Myung, "A flexible approach to mobility", *Nature Nanotechnology*, vol. 2, no. 4, pp. 207-208, 2007. Available: 10.1038/nnano.2007.89.
- [73] S. Sinha, S. Barjami, G. Iannacchione, A. Schwab and G. Muench, "Off-axis Thermal Properties of Carbon Nanotube Films", *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 7, no. 6, pp. 651-657, 2005. Available: 10.1007/s11051-005-8382-9.
- [74] I. Graça, T. Seixas, A. Ferro and M. Guedes, "Nanostructured copper-carbon nanotubes composites for aircraft applications", 2020.

- [75] N. Bunakov et al., "Fabrication of multi-walled carbon nanotubes–aluminum matrix composite by powder metallurgy technique", *Results in Physics*, vol. 6, pp. 231-232, 2016. Available: 10.1016/j.rinp.2016.04.013.
- [76] A. Esawi, K. Morsi, A. Sayed, M. Taher and S. Lanka, "The influence of carbon nanotube (CNT) morphology and diameter on the processing and properties of CNT-reinforced aluminium composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, no. 3, pp. 234-243, 2011. Available: 10.1016/j.compositesa.2010.11.008.
- [77] D. Mesguich et al., "High strength-high conductivity carbon nanotube-copper wires with bimodal grain size distribution by spark plasma sintering and wire-drawing", *Scripta Materialia*, vol. 137, pp. 78-82, 2017. Available: 10.1016/j.scriptamat.2017.05.008.
- [78] X. Zhu, Y. Zhao, M. Wu, H. Wang and Q. Jiang, "Effect of Initial Aluminum Alloy Particle Size on the Damage of Carbon Nanotubes during Ball Milling", *Materials*, vol. 9, no. 3, p. 173, 2016. Available: 10.3390/ma9030173.
- [79] W. Eisen et al., *ASM Handbook, Volume 7*. Materials Park: A S M International, 1998.
- [80] V.V.Bhanuprasad et al., "P/M processing of Al-SiC composites", *International Journal of Powder Metallurgy*, 27(3), 227-235, 1991.
- [81] J. Boselli, P. Pitcher, P. Gregson and I. Sinclair, "Numerical modelling of particle distribution effects on fatigue in Al–SiCp composites", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 300, no. 1-2, pp. 113-124, 2001. Available: 10.1016/s0921-5093(00)01671-3.
- [82] K. Hanada, Y. Murakoshi, H. Negishi and T. Sano, "Microstructures and mechanical properties of Al-Li/SiCp composite produced by extrusion processing", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 63, no. 1-3, pp. 405-410, 1997. Available: 10.1016/s0924-0136(96)02655-6.
- [83] S. Hwang, "The Effect of Microstructure and Dispersoids on the Mechanical Properties of NiAl Produced by Mechanical Alloying", *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, vol. 7, pp. 1-6, 1999. Available: 10.4028/www.scientific.net/jmnm.7.1.
- [84] M. K. Jain et al., "Processing, microstructure and properties of 2124 Al-SiCp composites", *International Journal of Powder Metallurgy*, 29(3), 267-275, 1993.
- [85] C. Lin, S. Hong and P. Lee, "Formation of NiAl–Al₂O₃ intermetallic-matrix composite powders by mechanical alloying technique", *Intermetallics*, vol. 8, no. 9-11, pp. 1043-1048, 2000. Available: 10.1016/s0966-9795(00)00039-x.
- [86] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, vol. 46, no. 1-2, pp. 1-184, 2001. Available: 10.1016/s0079-6425(99)00010-9.

- [87] M. J. Tan e X. Zhang, "Powder metal matrix composites: selection and processing", *Materials Science and Engineering A*, 244(1), 80-85, 1998.
- [88] A. Bor, B. Ichinkhorloo, B. Uyanga, J. Lee and H. Choi, "Cu/CNT nanocomposite fabrication with different raw material properties using a planetary ball milling process", *Powder Technology*, vol. 323, pp. 563-573, 2018. Available: 10.1016/j.powtec.2016.06.042.
- [89] S. Amruthaluri, "Synthesis of copper carbon nanotube composite and its electrical conductivity measurement", *PhD Thesis, Florida International University*. Electronic Theses and Dissertations, 1283. 2008.
- [90] B. Kim, "Synthesis of Cu-CNT Nanocomposite Powder by Ball Milling", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, no. 12, 2009. Available: 10.1166/jnn.2009.1758.
- [91] M. MASROOR, S. SHEIBANI and A. ATAIE, "Effect of milling energy on preparation of Cu–Cr/CNT hybrid nano-composite by mechanical alloying", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 26, no. 5, pp. 1359-1366, 2016. Available: 10.1016/s1003-6326(16)64239-5.
- [92] Y. Waseda, E. Matsubara, e K. Shinoda, "X-Ray Diffraction Crystallography". *Berlin, Germany: Springer*, 2011
- [93] A. Authier, *Dynamical theory of x-ray diffraction*. Oxford: Oxford Univ. Press, 2008, pp. 534-551.
- [94] W. Zachariasen, *Theory of X-ray diffraction in crystals*. Mineola, N.Y.: Dover Publications, 2004.
- [95] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus and M. Dresselhaus, "Determination of nanotubes properties by Raman spectroscopy", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 362, no. 1824, pp. 2311-2336, 2004. Available: 10.1098/rsta.2004.1443.
- [96] W. Eisen et al., *ASM Handbook, Volume 7*. Materials Park: A S M International, 1998.
- [97] G. Benchabane, Z. Boumerzoug, I. Thibon and T. Gloriant, "Recrystallization of pure copper investigated by calorimetry and microhardness", *Materials Characterization*, vol. 59, no. 10, pp. 1425-1428, 2008. Available: 10.1016/j.matchar.2008.01.002.
- [98] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner and U. Pöschl, "Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information", *Carbon*, vol. 43, no. 8, pp. 1731-1742, 2005. Available: 10.1016/j.carbon.2005.02.018.
- [99] Araújo, R. G. (2010). Compósitos pvc / nanotubos de carbono: preparação e caracterização de propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. (Tese de Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [100] L. Cançado et al., "Stokes and anti-Stokes double resonance Raman scattering in two-dimensional graphite", *Physical Review B*, vol. 66, no. 3, 2002. Available: 10.1103/physrevb.66.035415.

- [101] Q. Zhao and H. Wagner, "Raman spectroscopy of carbon–nanotube–based composites", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 362, no. 1824, pp. 2407-2424, 2004. Available: 10.1098/rsta.2004.1447.
- [102] L. Labiadh and A. Kamali, "Textural, structural and morphological evolution of mesoporous 3D graphene saturated with methyl orange dye during thermal regeneration", *Diamond and Related Materials*, vol. 103, p. 107698, 2020. Available: 10.1016/j.diamond.2020.107698.
- [103] J. Fogagnolo, F. Velasco, M. Robert and J. Torralba, "Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 342, no. 1-2, pp. 131-143, 2003. Available: 10.1016/s0921-5093(02)00246-0.
- [104] F. Tuinstra and J. Koenig, "Raman Spectrum of Graphite", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 3, pp. 1126-1130, 1970. Available: 10.1063/1.1674108.
- [105] D. Nunes, V. Livramento, N. Shohoji, H. Fernandes, C. Silva, J.B. Correia and P.A. Carvalho: *Phys. Scr.*, 2011, Vol. T145, 014069.
- [106] A. Shukla et al., "Processing copper–carbon nanotube composite powders by high energy milling", *Materials Characterization*, vol. 84, pp. 58-66, 2013. Available: 10.1016/j.matchar.2013.07.011.
- [107] Z. Liu, S. Xu, B. Xiao, P. Xue, W. Wang and Z. Ma, "Effect of ball-milling time on mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, no. 12, pp. 2161-2168, 2012. Available: 10.1016/j.compositesa.2012.07.026.
- [108] A. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects", *Solid State Communications*, vol. 143, no. 1-2, pp. 47-57, 2007. Available: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [109] A. Ferrari and D. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene", *Nature Nanotechnology*, vol. 8, no. 4, pp. 235-246, 2013. Available: 10.1038/nnano.2013.46.
- [110] Peixoto, L. de S. (2012). *Preparação de Compósitos e Nanocompósitos Poliméricos*. In Situ / Luciana de Souza Peixoto. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE.
- [111] Rainho, J. P. J. (2002). *Titanossilicatos dopados com terras raras: Síntese, caracterização estrutural e óptica* (Tese de Doutamento). Universidade de Aveiro, Aveiro.
- [112] F. Tuinstra and J. Koenig, "Raman Spectrum of Graphite", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 3, pp. 1126-1130, 1970. Available: 10.1063/1.1674108.

- [113] Neto, A. H. C. et al. (2007). The electronic properties of graphene. *Review of Modern Physics*, 81(1), 109-162.
- [114] Y. Shin et al., "Frictional characteristics of exfoliated and epitaxial graphene", *Carbon*, vol. 49, no. 12, pp. 4070-4073, 2011. Available: 10.1016/j.carbon.2011.05.046.
- [115] F. Robles-Hernandez, D. Barber and H. Calderon, "Carbon Phases Developed during Mechanical Milling of C soot and Metals", *Microscopy and Microanalysis*, vol. 18, no. 2, pp. 1510-1511, 2012. Available: 10.1017/s1431927612009403.

ANEXOS

APÊNDICE 1 - Preparação Metalográfica

Os pós de cobre tal-qual fornecido e os pós compósitos produzidos foram montados em resina e preparados metalograficamente, de forma a possibilitar a observação da seção reta por microscopia e também para facilitar a avaliação de microdureza.

Procedeu-se à montagem dos pós em resina fenólica, utilizando uma prensa semiautomática (IPA 30, Remet). As condições de prensagem foram 3 bar e 180 °C, aplicadas durante 8 minutos.

Após montagem, as amostras foram desbastadas e polidas automaticamente de acordo com um protocolo otimizado para o efeito, até um acabamento de 0,025 µm. (Tabela A.1).

Tabela A.1 - Parâmetros e Características do processo de polimento.

ETAPA	DISCO	ABRASIVO	LUBRIFICANTE	TEMPO	FORÇA
desbaste (lixas)	1000 mesh	carboneto de silício	água	20 s	muito ligeira
	1200 mesh	carboneto de silício	água	20 s	muito ligeira
	4000 mesh	carboneto de silício	água	2 min	ligeira
polimento (panos)	microcloth	1 µm	sintético	3 min	ligeira
	microcloth	0.25 µm (suspensão OP-AN)	sintético	2 min	ligeira



a)



b)

Figura A. Error! No text of specified style in document..60 – Fotografias dos instrumentos utilizados: a) Buehler Economet 5 two speed Grinder – Polisher e b) Buehler Economet 5 two speed Grinder – Polisher.